

NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen

Stefan Berger
Siegmar Braun
Hans-Otto Kalinowski

Band 4

^{19}F -NMR-Spektroskopie

46 Abbildungen, 106 Tabellen



1994

Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

Prof. Dr. Stefan Berger
Fachbereich Chemie
der Universität
Hans-Meerwein-Straße
35043 Marburg

Dr. Siegm. Braun
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22
64287 Darmstadt

Dr. Hans-Otto Kalinowski
Institut für Organische Chemie
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
35392 Gießen

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Berger, Stefan:

NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen / Stefan Berger ;
Siegm. Braun ; Hans-Otto Kalinowski. — Stuttgart ;
New York : Thieme.

NE: Braun, Siegm.; Kalinowski, Hans-Otto:
Bd. 4. ¹⁹F-NMR-Spektroskopie : 106 Tabellen. —
1994

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden *nicht* besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, daß es sich um einen freien Warennamen handele.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 1994 Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14,
D-70469 Stuttgart 30.
Printed in Germany
Satz: primustype Robert Hurler GmbH,
D-73274 Notzingen
(Linotronic 300)
Druck: Gulde-Druck, D-72070 Tübingen

ISBN 3-13-769301-2

1 2 3 4 5 6

Wichtiger Hinweis: Dieses Werk ist von Fachleuten verfaßt worden und richtet sich auch an Fachleute. Der Benutzer muß daher wissen, daß bereits der Umgang mit Chemikalien und Mikroorganismen eine latente Gefährdung in sich birgt. Zusätzliche Gefahren können theoretisch durch unrichtige Mengenangaben entstehen. Autoren, Herausgeber und Verlag haben zwar große Sorgfalt darauf verwandt, daß die Mengenangaben und Versuchsanordnungen dem Stand der Wissenschaft bei Herausgabe des Werkes entsprechen. Gleichwohl kann der Verlag jedoch keine Gewähr für die Richtigkeit dieser Angaben übernehmen. Jeder Benutzer ist angehalten, in eigener Verantwortung sorgfältig zu prüfen, ob Mengenangaben, Versuchsanordnungen oder andere Hinweise nach dem Verständnis eines Naturwissenschaftlers plausibel sind. In allen Zweifelsfällen wird dem Leser dringend angeraten, sich mit einem fachkundigen Kollegen zu beraten; auch der Verlag bietet bereitwillig seine Unterstützung bei der Klärung etwaiger Zweifelsfragen an. Dessen ungeachtet erfolgt jede in diesem Werk beschriebene Anwendung auf eigene Gefahr des Benutzers.

Gesamtübersicht

NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen in 4 Bänden

Band 1 Grundlagen, ^{17}O -, ^{33}S - und ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie

Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz

1. Historische Entwicklung der NMR-Spektroskopie
2. Quantelung des Drehimpulses
3. Zusammenhang zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment
4. Energie eines Kernspins im Magnetfeld
5. Die Larmor-Frequenz
6. Das Kernresonanz-Experiment
7. Besetzungszahlen und Kernspin-Relaxation
8. Die Blochschen Gleichungen

Literatur

Experimentelle Techniken der NMR-Spektroskopie

1. Aufbau des Spektrometers
 - 1.1 Der supraleitende Magnet
 - 1.2 Das Spektrometer
 - 1.3 Der Meßkopf
 - 1.4 Datenverarbeitung im FT-NMR-Spektrometer
2. Fourier-Transform-Technik
 - 2.1 Das Ein-Puls-Experiment
 - 2.2 Optimaler Pulswinkel
 - 2.3 Digitale Filterung
 - 2.4 Maximum Entropy- und Linear Prediction-Methode
 - 2.5 Phasenkorrektur
3. Doppelresonanz-Methoden
 - 3.1 Grundlagen der Entkopplung
 - 3.2 ^1H -Breitband-Entkopplung
 - 3.3 Gated-Decoupling
 - 3.4 Selektive ^1H -Entkopplung
 - 3.5 Selective Population Transfer (SPT)
4. Entkopplung anderer Kerne als Wasserstoff
4. Mehrpuls-Verfahren
 - 4.1 Das Spin-Echo-Experiment
 - 4.2 Das INEPT- und DEPT-Verfahren
 - 4.3 Das INADEQUATE Experiment
 - 4.4 Unterdrückung von Probenkopf-Artefakten
5. Zweidimensionale Verfahren
 - 5.1 Prinzipien der 2D-Spektroskopie
 - 5.2 (X,X)-COSY
 - 5.3 (X,H)-COSY und (H,X)-COSY
 - 5.4 (X,Y)-COSY
 - 5.5 2D-INADEQUATE
6. X-Kern NMR-Spektroskopie an Festkörpern
7. Praktische Durchführung von NMR-Messungen an X-Kernen
 - 7.1 Vorbereitung des Spektrometers
 - 7.2 Probenzubereitung
 - 7.3 Standardisierung
 - 7.4 Lösungsmittel

Die Parameter der NMR-Spektroskopie

1. Die chemische Verschiebung
 - 1.1 Theorie der chemischen Verschiebung
 - 1.2 Die Anisotropie der Abschirmungskonstante
 - 1.3 Der diamagnetische Beitrag σ^d zur Abschirmungskonstante

- 1.4 Der paramagnetische Beitrag σ^p zur Abschirmungskonstante

- 1.5 Die anderen Beiträge σ^p zur Abschirmungskonstante
- 1.6 Empirische Korrelationen der chemischen Verschiebung
 2. Die Spin, Spin-Kopplung
 - 2.1 Theorie der Spin, Spin-Kopplung
 - 2.2 Übertragungsmechanismen der Spin, Spin-Kopplung
 - 2.3 Ermittlung der Spin, Spin-Kopplungskonstanten
 - 2.4 Vorzeichenbestimmung von Spin, Spin-Kopplungskonstanten
 - 2.5 Empirische Korrelationen der Spin, Spin-Kopplung
3. Spin-Gitter und Spin-Spin-Relaxation
 - 3.1 Grundlagen
 - 3.2 Dipolare Relaxation T_{LDD}
 - 3.3 Andere Relaxationsmechanismen
 - 3.4 Quadrupolrelaxation
 - 3.5 Messung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten
 - 3.6 Spin-Spin-Relaxationszeit
 - 3.7 Anwendungen von Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen

Literatur

^{17}O -NMR-Spektroskopie

1. Allgemeines
 - 1.1 Meßtechnische Besonderheiten
2. ^{17}O -chemische Verschiebungen
 - 2.1 Alkohole, Phenole, Ether, Acetale, Peroxide, Oxoniumionen
 - 2.2 Heterocyklen (zyklische Ether)
 - 2.3 Carbonyl-Verbindungen
 - 2.4 Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.5 Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.6 Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.7 Halogen-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.8 Übergangsmetall-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.9 Sonstige Sauerstoff-Verbindungen
3. ^{17}O , X-Spin, Spin-Kopplungen
4. ^{17}O -Relaxation
 - Bibliographie
 - Literatur

^{33}S -NMR-Spektroskopie

1. Allgemeines
2. ^{33}S -Chemische Verschiebungen
3. ^{33}S ,X-Kopplungskonstanten
4. ^{33}S ,X-Relaxation
 - Bibliographie
 - Literatur

NMR-Spektroskopie der Edelgase

1. ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie
2. ^{129}Xe -chemische Verschiebungen
3. ^{129}Xe ,X-Kopplungskonstanten
4. ^{129}Xe -Relaxation
 - Bibliographie
 - Literatur

Bibliographischer Anhang

Band 2 ^{15}N -NMR-Spektroskopie

1. Besonderheiten der Stickstoff-NMR-Spektroskopie
 - 1.1 Auswahl des Meßkerns
 - 1.2 Standardisierung
 2. ^{15}N -chemische Verschiebungen
 - 2.1 Amine und ihre Salze
 - 2.2 Funktionalisierte Amine
 - 2.3 Carbonsäure-Derivate
 - 2.4 Ungesättigte heterozyklische Verbindungen
 - 2.5 Verbindungen mit $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen
 - 2.6 Verbindungen mit $\text{N}=\text{O}$ -Doppelbindungen
 - 2.7 Verbindungen mit $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen
 - 2.8 Metallorganische Stickstoff-Verbindungen
 - 2.9 Peptide und Proteine
 - 2.10 Ribonucleinsäuren
 - 2.11 Biologische Systeme
 - 2.12 Polymere
 - 2.13 Isotopeneffekte auf die ^{15}N -chemische Verschiebung
 3. ^{14}N , X- und ^{15}N , X-Spin, Spin-Kopplungen
 - 3.1 Allgemeines
 - 3.2 Stickstoff-Proton-Kopplungen
 - 3.3 ^{15}N , ^{13}C -Kopplungen
 - 3.4 ^{15}N , ^{15}N -Kopplungen
 - 3.5 ^{15}N , ^{11}B - und ^{15}N , ^{17}O -Kopplungen
 - 3.6 ^{15}N , ^{19}F -Kopplungen
 - 3.7 ^{15}N , ^{29}Si -Kopplungen
 - 3.8 ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen
 - 3.9 ^{15}N -Kopplungen zu weiteren Kernen
 4. Relaxation der Stickstoff-Isotope
 - 4.1 ^{14}N -Relaxation
 - 4.2 ^{15}N -Relaxation
- Bibliographie/Literatur/Bibliograph. Anhang

Band 3 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

1. Besonderheiten der ^{31}P -NMR-Spektroskopie
 - 1.1 Allgemeines
 - 1.2 Standardisierung
 - 1.3 Meßtechnische Besonderheiten
 2. ^{31}P -chemische Verschiebungen
 - 2.1 Weißer Phosphor und Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen
 - 2.2 Organische Phosphane des Typs $\text{PH}_2\text{R}_{3-x}$, Phosphonium-Salze, Diphosphane und Polyphosphane
 - 2.3 Cyclophosphane, -polyphosphane, -phosphoniumsalze, Phosphole und Cyclophosphorane
 - 2.4 Phosphoalkene, Diphosphene, λ^3 -, λ^5 -Phosphinine, (Phosphorine) und Ylide
 - 2.5 Phosphaalkine
 - 2.6 Phosphor-Stickstoff-Verbindungen
 - 2.7 Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen
 - 2.8 Phosphor-Schwefel-, Phosphor-Selen- und Phosphor-Tellur-Verbindungen
 - 2.9 Phosphor-Halogen-Verbindungen
 - 2.10 Phosphor-Übergangsmetall-Verbindungen
 3. ^{31}P , X-Spin, Spin-Kopplungen
 - 3.1 Allgemeine Betrachtungen
 - 3.2 Stereochemische Beziehungen
 - 3.3 Spin, Spin-Kopplungen des ^{31}P -Kernes zu einzelnen Elementen
 4. Spin-Gitter-Relaxation von Phosphor-Verbindungen
- Bibliographie/Literatur/Bibliograph. Anhang

Band 4 ^{19}F -NMR-Spektroskopie

1. Einführung
 2. ^{19}F -chemische Verschiebungen
 - 2.1 Übersicht
 - 2.2 Verbindungen des Fluors mit Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe
 - 2.3 Verbindungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe
 - 2.4 Verbindungen mit C-F-Bindungen
 - 2.5 Verbindungen mit Si-F-Bindungen
 - 2.6 Verbindungen mit Ge-F-Bindungen
 - 2.7 Verbindungen mit Sn-F-Bindungen
 - 2.8 Verbindungen mit N-F-Bindungen
 - 2.9 Verbindungen mit P-F-Bindungen
 - 2.10 Verbindungen mit As-F-, Sb-F- und Bi-F-Bindungen
 - 2.11 Verbindungen mit O-F-Bindungen
 - 2.12 Verbindungen mit S-F-Bindungen
 - 2.13 Verbindungen mit Se-F- und Te-F-Bindungen
 - 2.14 Verbindungen mit Halogen-Fluor-Bindungen
 - 2.15 Edelgas-Fluor-Verbindungen
 - 2.16 Verbindungen mit Ti-F-, Zr-F- und Hf-F-Bindungen
 - 2.17 Verbindungen mit V-F-, Nb-F- und Ta-F-Bindungen
 - 2.18 Verbindungen mit Cr-F-, Mo-F- und W-F-Bindungen
 - 2.19 Verbindungen des Fluors mit weiteren Übergangsmetallen
 - 2.20 ^{19}F -NMR-Spektroskopie an biologischen Systemen
 - 2.21 ^{19}F -NMR-Spektroskopie an Fluorpolymeren
 - 2.22 Bestimmung der Enantiomerenreinheit und Konfiguration chiraler Verbindungen mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie
 3. ^{19}F , X-Spin, Spin-Kopplungen
 - 3.1 Einführung
 - 3.2 F, H-Kopplungen
 - 3.3 F, Be-Kopplungen
 - 3.4 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe
 - 3.5 Kopplungen des Fluors mit Si, Ge, Sn und Pb
 - 3.6 Kopplungen des Fluors mit As, Sb und Bi
 - 3.7 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 6. Hauptgruppe
 - 3.8 Kopplungen des Fluors mit den Halogenen
 - 3.9 Xe, F-Kopplungen
 - 3.10 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 1. und 2. Nebengruppe
 - 3.11 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 3. und 4. Nebengruppe
 - 3.12 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 5. Nebengruppe
 - 3.13 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 6. und 7. Nebengruppe
 - 3.14 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 8. Nebengruppe
 4. ^{19}F -Relaxation
- Bibliographie/Literatur/Bibliograph. Anhang

Vorwort

Aus der Sicht eines anwendungsorientierten Chemikers waren die 60er Jahre das Jahrzehnt der ^1H -NMR-Spektroskopie und die 70er das der ^{13}C -Resonanz, während die routinemäßige Beobachtung der übrigen NMR-aktiven Kerne, der sogenannten „Heterokerne“, je nach Häufigkeit und Empfindlichkeit bereits sehr früh, wie im Falle von ^{19}F und ^{31}P , oder erst in jüngster Zeit, wie z. B. von ^{57}Fe , einsetzte.

Die Bedeutung der NMR-Spektroskopie von Heterokernen, wie auch wir sie mangels eines präzisieren, aber dennoch kurzen Namens nennen wollen, läßt sich deutlich ablesen an der beträchtlichen Zahl von Veröffentlichungen, Monographien, Übersichtsartikeln sowie Tabellenwerken. Angesichts der Fülle des Materials zumindest auf dem Gebiet der leicht beobachtbaren klassischen Heterokerne wie ^{19}F und ^{31}P , aber auch bei ^{15}N mit sehr geringer Rezeptivität, sind Auflistungen von Daten wenig hilfreich. Es war deshalb unser Anliegen, in Anknüpfung an unser Buch „ ^{13}C -NMR-Spektroskopie“ (Thieme 1985) eine den Erfordernissen des Chemikers entsprechende Substanzklassen-orientierte Darstellung zu geben. In ihr sind die Daten für die Grundkörper, sowohl die organischen als auch die anorganischen, möglichst vollständig zusammengestellt, und es werden die Gesetzmäßigkeiten unter dem Aspekt der Strukturabhängigkeit diskutiert. Damit ist auch eine Basis gegeben für die Spektreninterpretation komplexerer Strukturen, die ebenfalls, aber bewußt in kleinerem Rahmen, berücksichtigt sind. Die getroffene Auswahl ist sicher sehr subjektiv.

Vorangestellt ist eine praxisnahe Einführung in die Meßtechnik sowie in die theoretischen Grundlagen der NMR-Parameter, insbesondere der chemischen Verschiebung und der indirekten Spin, Spin-Kopplung. Die Kenntniss

der Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Meßmethoden stellt zum einen die Grundlage für die Lösung von Strukturproblemen dar, zum anderen soll sie die kritische Einstellung zu den aus dem Service-Labor erhaltenen oder selbst gemessenen NMR-Spektren fördern. Das vorliegende Werk umfaßt die NMR-Spektroskopie der Nichtmetallkerne und ist in vier Einzelbände unterteilt. Band 1 enthält die Meßtechnik, die theoretischen Grundlagen der NMR-Parameter und die NMR-Spektroskopie der Kerne ^{17}O , ^{33}S sowie ^{129}Xe , während in den übrigen drei Bänden die besonders wichtigen drei Heterokerne ^{15}N (Band 2), ^{31}P (Band 3) und ^{19}F (Band 4) behandelt werden.

Der Multikern-Aspekt wird dabei nicht nur durch Querverweise im Text (z. T. auch auf ^{13}C -NMR), sondern auch durch die Substanzklassen-orientierte Einteilung, die Bandregister und durch das Gesamtregister gewährleistet.

Bei der Auswahl der Literaturzitate haben wir die Historie und Urheberschaft nicht unbedingt gelten lassen, vielmehr sind möglichst neue Arbeiten, die auch die Ergebnisse von Vorgängern umfassen, angegeben. Andererseits verweisen wir bei Daten aus der älteren Literatur (vor ca. 1970), insbesondere auf dem Gebiet der ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, auf Tabellenwerke, um die Flut der Zitate nicht zu sehr anwachsen zu lassen. Insgesamt wird der Zugang zu über 3000 Originalarbeiten ermöglicht.

Bei der Präsentation der Strukturen und Daten haben wir uns um eine großzügige und anschauliche Darstellung bemüht, damit der Leser sie direkt erfassen kann.

Im Vordergrund der Diskussion der NMR-Parameter stehen die chemischen Verschiebungen und Kopplungen, weniger die Relaxa-

tionszeiten. Ergebnisse der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind eingestreut. Begriffe aus der NMR-Umgangssprache werden durchaus benutzt. So wird von Signalen bei hohem bzw. niedrigem Feld gesprochen, entsprechend der hohen bzw. niedrigen Abschirmung eines Kernels, obwohl FT-Messungen natürlich bei konstanter Feldstärke (präziser: magnetischer Flußdichte B_0) durchgeführt werden. Heteronukleare Kopplungen wird man bei dem Kern behandelt finden, an dem die Kopplungen vorwiegend gemessen werden, also ^{19}F , ^{15}N -Kopplungen in Band 2 (^{15}N -NMR) und ^{31}P , ^{19}F -Kopplungen in Band 3 (^{31}P -NMR).

Wir hoffen, mit der Aufteilung des Werkes in Einzelbände dem Leser die Möglichkeit zu ge-

ben, jeweils zu dem speziell interessierenden, in handlicher Form vorliegenden Material greifen zu können.

Kritische Hinweise und Verbesserungsvorschläge nehmen wir gern entgegen.

Frühjahr 1992

S. Berger, Marburg
S. Braun, Darmstadt
H.-O. Kalinowski, Gießen

Inhaltsverzeichnis

¹⁹F-NMR-Spektroskopie

1. Einführung	1		
2. ¹⁹ F-chemische Verschiebungen	2		
		2.1	Übersicht 2
		2.2	Verbindungen des Fluors mit Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe 4
		2.3	Verbindungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe 6
		2.4	Verbindungen mit Kohlenstoff-Fluor-Bindungen 11
		2.4.1	Offenkettige Fluoralkane 11
		2.4.2	Zyklische Fluoralkane 15
		2.4.3	Substituierte Fluoralkane 18
		2.4.4	Fluoralkene 29
		2.4.5	Fluoraromaten 36
		2.4.6	Fluorierte Heteroaromaten 45
		2.4.7	Fluorcarbokationen und Fluor-carbanionen 56
		2.4.8	Verbindungen vom Typ X = CF ₂ und X ≡ CF 61
		2.5	Verbindungen mit Si-F-Bindungen 64
		2.6	Verbindungen mit Ge-F-Bindungen . . . 68
		2.7	Verbindungen mit Sn-F-Bindungen . . . 70
		2.8	Verbindungen mit N-F-Bindungen . . . 72
		2.9	Verbindungen mit P-F-Bindungen 77
		2.9.1	Fluor-Verbindungen des drei- und vier-fach koordinierten Phosphors 77
		2.9.2	Fluor-Verbindungen des fünf- und sechs-fach koordinierten Phosphors 81
		2.10	Verbindungen mit As-F-, Sb-F- und Bi-F-Bindungen 85
		2.11	Verbindungen mit O-F-Bindungen 87
		2.12	Verbindungen mit S-F-Bindungen 87
		2.13	Verbindungen mit Se-F- und Te-F-Bindungen 94
		2.14	Verbindungen mit Halogen-Fluor-Bindungen 98
		2.15	Edelgas-Fluor-Verbindungen 101
		2.15.1	Verbindungen mit Kr-F-Bindungen 102
		2.15.2	Verbindungen mit Xe-F-Bindungen . . . 102
		2.16	Verbindungen mit Ti-F-, Zr-F- und Hf-F-Bindungen 105
		2.17	Verbindungen mit V-F-, Nb-F- und Ta-F-Bindungen 108
		2.18	Verbindungen mit Cr-F-, Mo-F- und W-F-Bindungen 111
		2.19	Verbindungen des Fluors mit weiteren Übergangsmetallen 113

2.20	¹⁹ F-NMR-Spektroskopie an biologischen Systemen	117
2.21	¹⁹ F-NMR-Spektroskopie an Fluorpolymeren	121
2.22	Bestimmung der Enantiomerenreinheit und Konfiguration chiraler Verbindungen mittels ¹⁹ F-NMR-Spektroskopie	126
3. ¹⁹ F,X-Spin,Spin-Kopplungen	128	
3.1	Einführung	128
3.2	F,H-Kopplungen	130
3.2.1	F,H-Kopplungen über eine Bindung ...	131
3.2.2	F,H-Kopplungen über zwei Bindungen ..	132
3.2.3	F,H-Kopplungen über drei Bindungen ..	134
3.2.4	Weitreichende und Through-space-F,H-Kopplungen	148
3.3	F,Be-Kopplungen	153
3.4	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe	153
3.4.1	F,B-Kopplungen	153
3.4.2	Al,F-, Ga,F-, In,F- und Tl,F-Kopplungen	155
3.5	Kopplungen des Fluors mit Silicium, Germanium, Zinn und Blei	155
3.5.1	Si,F-Kopplungen	155
3.5.2	Ge,F-Kopplungen	157
3.5.3	Sn,F-Kopplungen	157
3.5.4	Pb,F-Kopplungen	159
3.6	Kopplungen des Fluors mit Arsen, Antimon und Bismut	160
3.7	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 6. Hauptgruppe	160
3.7.1	O,F- und S,F-Kopplungen	160
3.7.2	Se,F- und Te,F-Kopplungen	160
3.8	Kopplungen des Fluors mit den Halogenen	162
3.8.1	Übersicht über F,F-Kopplungen	162
3.8.2	F,F-Kopplungen über zwei Bindungen ..	163
3.8.3	F,F-Kopplungen über drei Bindungen ..	167
3.8.4	Weitreichende und Through-space-F,F-Kopplungen	177
3.8.5	Cl,F-, Br,F- und I,F-Kopplungen	181
3.9	Xe-F-Kopplungen	181
3.10	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 1. und 2. Nebengruppe	182
3.10.1	Ag,F-Kopplungen	183
3.10.2	Cd,F-Kopplungen	184
3.10.3	Hg,F-Kopplungen	184
3.11	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 3. und 4. Nebengruppe	185
3.12	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 5. Nebengruppe	186
3.13	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 6. und 7. Nebengruppe	188
3.13.1	Cr,F-, Mo,F- und W,F-Kopplungen ...	188

3.13.2	Tc,F-Kopplungen	190
3.14	Kopplungen des Fluors mit Elementen der 8. Nebengruppe	190
3.14.1	Pt,F-Kopplungen	190
3.14.2	Rh,F-Kopplungen	192
4. ^{19}F -Relaxation	193	
	Bibliographie	195
	Literatur	195
	 Bibliographischer Anhang	 207
	Sachverzeichnis	209
	Substanzregister	211
	Gesamtsachverzeichnis	221
	(Bände 1–4)	

¹⁹F-NMR-Spektroskopie

Kerneigenschaften	
natürliche Häufigkeit (%)	100
Kernspin I	1/2
gyromagnetisches Verhältnis γ ($\cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	25,1665
NMR-Frequenz ν_0 bei 2,35 T (MHz)	94,093974
Quadrupolmoment Q ($\cdot 10^{-28} \text{ m}^2$)	0
relative Empfindlichkeit gegenüber ¹ H D(¹ H)	0,83
relative Empfindlichkeit gegenüber ¹³ C bei natürlicher Häufigkeit D(¹³ C)	4,73 $\cdot 10^3$
empfohlene Referenzsubstanz	CCl ₃ F

1. Einführung

Von den Elementen der 7. Hauptgruppe besitzt der ¹⁹F-Kern auf dem Gebiet der Strukturaufklärung die bei weitem größte Bedeutung, während Cl, Br und I wegen ihres beträchtlichen Quadrupolmoments hier nur eine geringe Rolle spielen; deren Schwerpunkte liegen im Bereich physikalisch-chemischer und biologischer Anwendungen (s. Bibliographie).

Der ¹⁹F-Kern läßt sich ebenso leicht beobachten wie das Proton, da Fluor ebenfalls den Spin 1/2, eine natürliche Häufigkeit von 100% und eine nahezu gleich große NMR- Empfindlichkeit aufweist; jedoch besitzt die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wegen der geringeren Verbreitung von Fluor-Verbindungen nicht die gleiche Bedeutung. Außer auf den klassischen Gebieten der Chemie wird die ¹⁹F-Kernresonanz zunehmend auch im Bereich der Biochemie angewendet sowie seit neuestem auch für die In-vivo-NMR-Spektroskopie und die Kernspin-Tomographie herangezogen.

Ein besonderer Vorteil der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie besteht darin, daß der Verschiebungsbereich wesentlich größer als der von

Protonen ist¹⁻⁴. Wegen der großen spektralen Breite können sich bei der Aufnahme von ¹⁹F-NMR-Spektren mit der Puls-Fourier-Transform-Technik Probleme ergeben, insbesondere bei Hochfeldspektrometern, da die Digitalisierungsrate des ADC beschränkt ist. Bei großer spektraler Breite müssen gegebenenfalls die einzelnen Bereiche nacheinander aufgenommen werden. Zur Spektrenvereinfachung lassen sich die ¹H-Breitband-Entkopplung, die selektive ¹H- und ¹⁹F-Entkopplung sowie 2D-Methoden heranziehen (s. Bd. 1, Kap. 2).

Als Referenzverbindung wird Trichlorfluormethan verwendet, wenn möglich als innerer Standard, obwohl die ¹⁹F-chemische Verschiebung von CCl₃F lösungsmittel-, konzentrations- und temperaturabhängig ist². Das ¹⁹F-NMR-Signal zeigt zudem aufgrund des unterschiedlichen Isotopeneffekts von ³⁵Cl und ³⁷Cl bei 94,1 MHz^{5a} eine Verbreiterung und bei 282,2 MHz separate Linien (Abstand 1,8 Hz, Abb. 1), die von den in unterschiedlichen Anteilen vorliegenden Isotopomeren herrühren^{5a}.

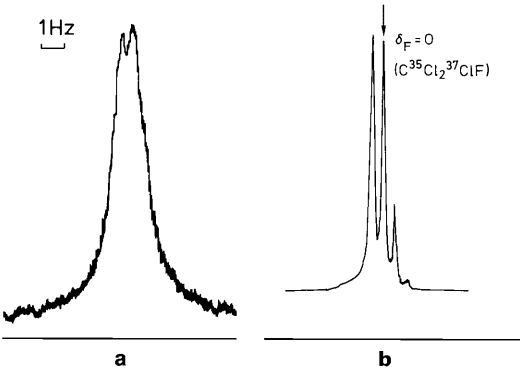


Abb. 1 ¹⁹F-NMR-Spektren von CCl₃F bei **a** 94,1 MHz^{5a}, **b** 282,2 MHz

Andererseits ist die Verbindung inert, leicht flüchtig (Kp. 24 °C), mit typischen organischen Lösungsmitteln mischbar sowie auch selbst als Lösungsmittel zu verwenden. Ihr Signal liegt bei niedrigerer Feldstärke als das der meisten organischen Fluor-Verbindungen, die somit negative Verschiebungswerte δ_F aufweisen. Es ist zu beachten, daß in der älteren Literatur, z. B. in Lit.^{1,2}, die chemischen Verschiebungen bereits häufig relativ zu CCl_3F angegeben sind, aber mit umgekehrtem Vorzeichen.

Daneben wurden bzw. werden zahlreiche andere Referenzverbindungen herangezogen; bei der Verwendung externer Standards ist noch eine Suszeptibilitätskorrektur notwendig (s. Bd. 1, Kap. 2). Auf andere Referenzverbindungen bezogene chemische Verschiebungen werden mit Hilfe der in Tab. 1 aufgeführten Daten auf CCl_3F als Standard umgerechnet^{3,4}.

Infolge derartiger Umrechnungsverfahren und wegen der genannten Abhängigkeiten können ¹⁹F-Verschiebungswerte durchaus um Beträge von einigen ppm differieren; trotzdem werden sie in der Literatur meist mit einer Stelle hinter dem Komma angegeben.

Angesichts des großen Verschiebungsbereichs von F-Kernen erscheinen dieses Unterschiede klein; betrachtet man jedoch in einer bestimmten Verbindungsklasse Substituenteneffekte,

lassen sich Daten unterschiedlicher Herkunft nicht sinnvoll vergleichen. Hier empfiehlt sich zudem die Verwendung eines sekundären Standards, z. B. von Mono- oder Hexafluorbenzol im Falle von Fluoraromaten.

Für ¹⁹F wurde ferner eine absolute Verschiebungsskala abgeleitet, in der CCl_3F eine Abschirmungskonstante σ von 188,7 ppm aufweist^{5b}.

Eine methodisch klare und bei PFT-Spektrometern meßtechnisch einfache Möglichkeit der Referenzierung beruht auf der Bestimmung der absoluten Frequenz ε_X eines X-Kerns, wobei die ¹H-Frequenz der $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -Protonen von genau 100,000 000 MHz den Bezugspunkt darstellt^{5c} (vgl. Bd. 1, S. 50); die unter „Kerneigenschaften“ (S. 1) angegebene NMR-Frequenz ist ε_F des reinen CCl_3F .

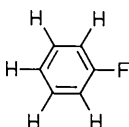
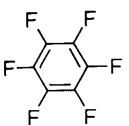
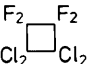

2. ¹⁹F-chemische Verschiebungen

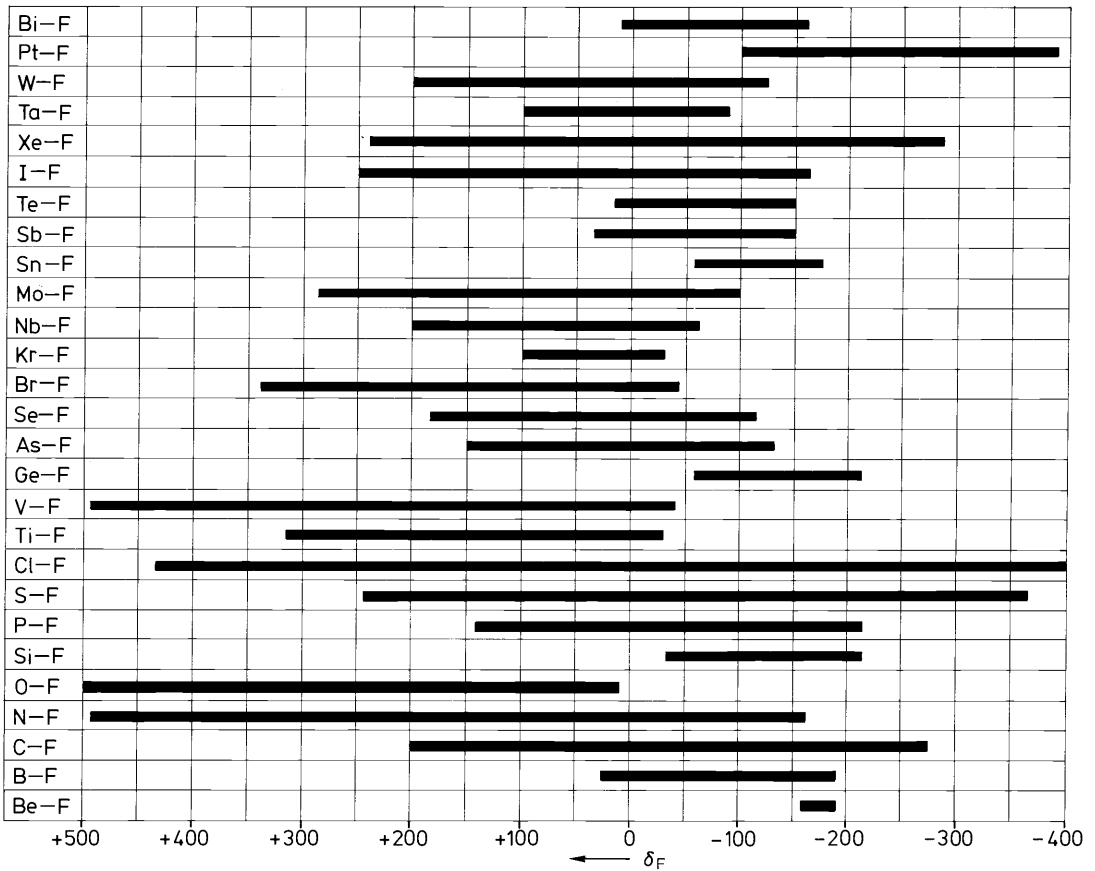
2.1 Übersicht

Wie die Daten des ClF ($\delta_F = -419,4$) und des O_2F_2 ($\delta_F = +825$) zeigen, ist der ¹⁹F-Verschiebungsbereich mit über 1200 ppm um zwei Größenordnungen breiter als der für Protonen typische Bereich von ca. 15 ppm; völlig aus diesem Rahmen fallen allerdings die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen einiger Übergangsmetall-Fluoride und -fluorid-Anionen, z. B. von PtF_6 und RuF_6^{2-} mit δ_F -Werten um +4000 bzw. +5000. Selbst wenn man sich auf organische Verbindungen beschränkt und die Daten von CH_3F (−267,9) und Oxyfluoriden wie CF_3OF (+147,1) heranzieht, ergibt sich immer noch ein beträchtlicher Verschiebungsbereich von über 400 ppm (s. die Übersichten auf den Seiten 3 und 4).

Diese Beobachtung wird aufgrund von theoretischen Rechnungen darauf zurückgeführt, daß der diamagnetische Beitrag σ^{dia} zur Abschirmungskonstante σ sehr klein ist⁶ (< 1%); im Gegensatz zur ¹H-NMR-Spektroskopie dominiert vielmehr der paramagnetische Verschiebungsterm σ^{para} (s. Bd. 1, Kap. 3). Er ist für die große Variationsbreite der ¹⁹F-chemischen Verschiebungen verantwortlich und verschwindet für Fluor-Kerne mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. Andererseits nimmt σ^{para} hohe Werte in Verbindungen

Tab. 1 ¹⁹F-chemische Verschiebungen verschiedener sekundärer Standards gegenüber CCl_3F ^{3,4}

Verbindungen	δ_F	Verbindungen	δ_F
F_2	+422,9		−113,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{F}$	+ 65,5		
CCl_2F_2	− 6,9		
CF_4	− 63,3		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$	− 63,9		−162,9
$\text{CCl}_2\text{F-CCl}_2\text{F}$	− 67,3		
$\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{CH}_3$	− 74,2		
$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$	− 63,4		
$\text{CF}_3\text{-COOH}$	− 78,5		−114,1
$\text{CF}_3\text{-CCl}_3$	− 82,2		
$\text{CF}_3\text{-CO-CF}_3$	− 84,6		
$\text{CF}_3\text{-C(OH)}_2\text{-CF}_3$	− 92,7		−136,0



Übersicht über die ^{19}F -chemischen Verschiebungen von X-F-Verbindungen (Auswahl; Bereich -400 bis $+500$ ppm).

mit kovalenten Bindungen an, die beim Fluor durch p -Orbitale gebildet werden. So zeigt das Fluorid-Ion bei $-73,3$ ppm ein Signal, während man für F_2 eine ^{19}F -chemische Verschiebung von $+422,9$ beobachtet. Zunehmende Asymmetrie der Ladungsverteilung ist also mit einer Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke verbunden⁷. Dieser Zusammenhang ist z. B. bei den folgenden binären Fluoriden zu erkennen, deren δ_{F} -Werte mit steigender Elektronegativität des Bindungspartners zunehmen:

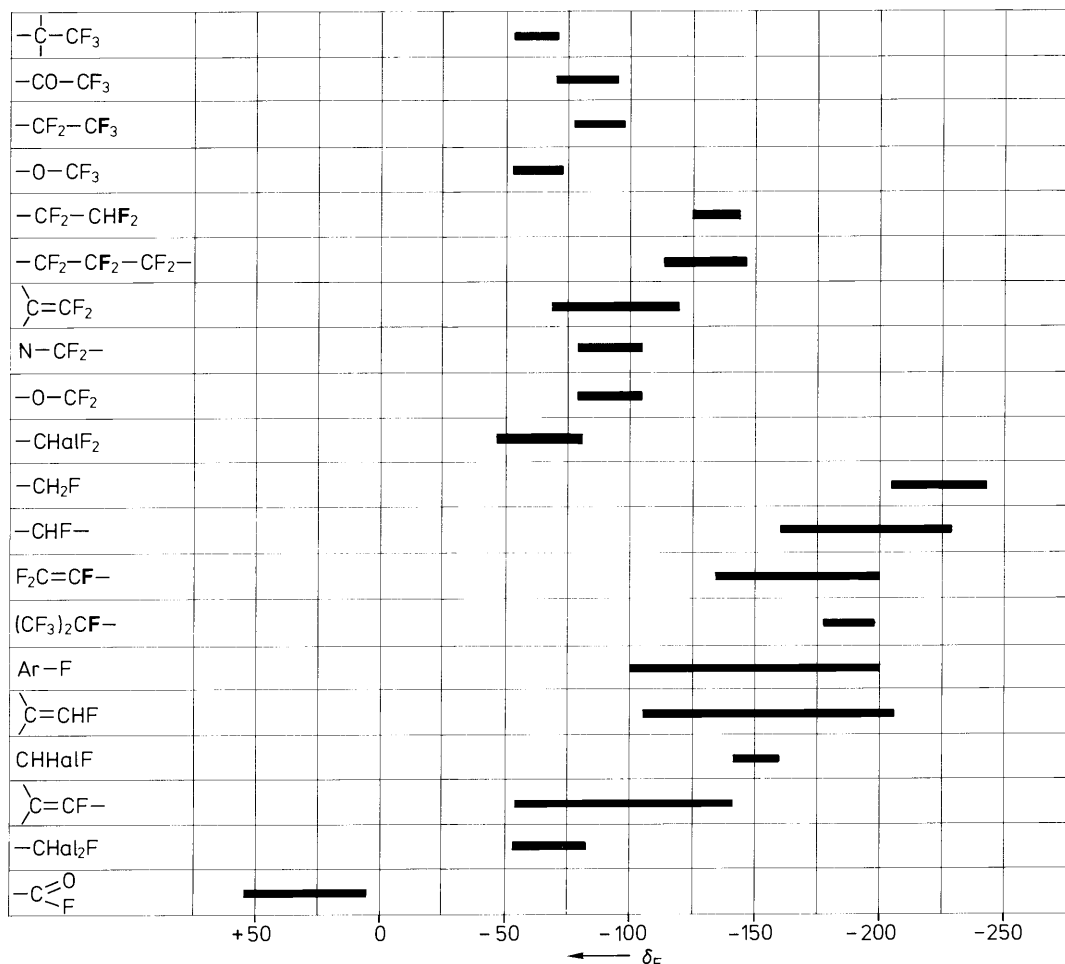
	F_2	OF_2	NF_3	CF_4	Lit.
$\delta_{\text{F}}^{\text{exp.}}$	422,9	250	146,9	-63,3	
$\delta_{\text{F}}^{\text{ber.}}$	400	203	117	-49	10b

INDO⁸-, MINDO/3⁹- und ab-initio¹⁰-Rechnungen wurden zur Berechnung der ^{19}F -chemischen Verschiebungen einfacher Moleküle herangezogen; die Übereinstimmung der auf-

geführten ab-initio-Daten (IGLO-Verfahren) mit den experimentellen Werten ist recht gut.

Andererseits werden aber auch, insbesondere bei Halogenfluor-Verbindungen, die entgegengesetzten Beobachtungen gemacht, nämlich eine zunehmende Abschirmung mit geringerer Elektronegativität von Nachbarn. Beispiele sind die Thiophosphorylfluoride, die Halogenfluorborane sowie die Halogenfluormethane (s. Abschn. 2.4.3); als Ursache für die Tieffeldverschiebung bei der Substitution von F durch weniger elektronegative Halogen-Atome wird der zunehmende Doppelbindungscharakter der P-F- bzw. B-F-Bindung angesehen (s. Abschn. 2.9 bzw. 2.3):

$\text{S}=\text{PF}_3$	$\text{S}=\text{PClF}_2$	$\text{S}=\text{PCl}_2\text{F}$
-51,3	-15,9	+15,6
BF_3	BBrF_2	BBr_2F
-126,8	-62,9	-0,9



Übersicht über die ^{19}F -chemischen Verschiebungen von CF-Verbindungen^{5d} (Auswahl; Bereich -300 bis +75 ppm).

2.2 Verbindungen des Fluors mit Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe

Fluorwasserstoff zeigt infolge seiner Fähigkeit, sehr starke Wasserstoff-Brücken zu bilden, je nach den Meßbedingungen signifikant unterschiedliche ^{19}F -chemische Verschiebungen¹¹⁻¹³, wobei der niedrigste Wert von -221,4 ppm bei der gasförmigen Verbindung beobachtet wird; für DF mit $\delta_F = -223,9$ ergibt sich somit ein Deuterium-Isotopeneffekt von -2,5 ppm¹³. In der Flüssigkeit steigt δ_F auf -200 ppm und in organischen Lösungsmitteln, z. B. in 10%igen Lösungen in Dimethylformamid oder DMSO, auf -182,0 bzw. -168,0 ppm.

Ferner ist eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit festzustellen, die z. B. für eine 40%ige Lösung in DMF zu einem δ_F -Wert von -177,7 führt¹². In Wasser und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln wurden für HF Werte um -165 ppm angegeben¹², die jedoch nicht dem HF, sondern einem raschen Gleichgewicht zwischen den Spezies FHF^- , F^- und HF zugeschrieben werden¹⁴.

Ein wichtiges Kriterium ist dabei die F,H-Spin,Spin-Kopplung, die sich unter bestimmten Bedingungen in HF, FHF^- sowie XHF^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beobachten läßt¹⁵.

Auch die δ_F -Werte der F^- -Ionen von Alkali- und Tetraalkylammonium-Fluoriden zeigen

eine Abhängigkeit von der Konzentration, vom Lösungsmittel sowie vom Kation. Wie Abb. 2 zeigt¹⁶, ist bei unendlicher Verdünnung, zumindest in Wasser und Ethandiol, nur noch der Lösungsmittelinfluß wirksam. Ferner läßt sich ablesen, daß die δ_{F} -Werte des RbF und des CsF eine sehr viel stärkere Variation mit der Konzentration aufweisen als die des NaF und KF .

Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht auch die Ergebnisse von Festkörper-NMR-Messungen^{17,22b}. Nach Lit.¹⁷ liegt der δ_{F} -Wert in festem KF nahe dem in H_2O gemessenen, während beim CsF mit $\delta_{\text{F}} = -79$ ein gegenüber der Lösung sehr viel höherer Wert gefunden wird, jeweils völlig im Einklang mit der bei Zunahme der Konzentration beobachteten Tendenz:

KF	-118 (a)	-120 (14M)	-123 (Festkörper)
CsF	-117 (a)	-103 (22M)	- 79 (Festkörper)

a bei unendlicher Verdünnung

Ferner sei noch die ^{19}F -chemische Verschiebung des „nackten“ F^- -Ions im $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ aufgeführt, für die eine besonders starke Lösungsmittelabhängigkeit zu verzeichnen ist¹⁴:

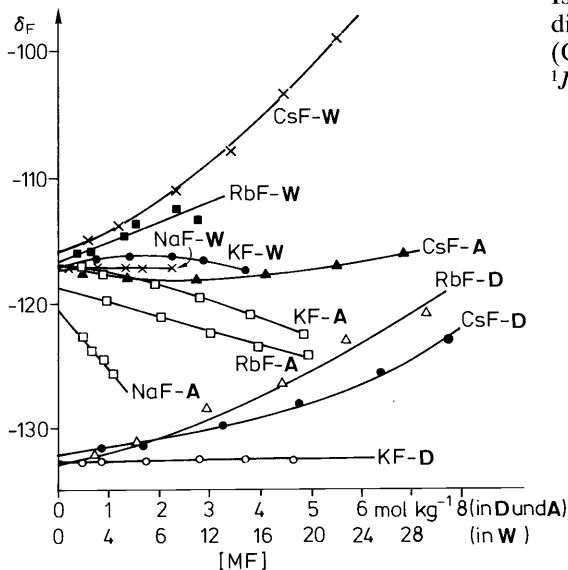


Abb. 2 Konzentrationsabhängigkeit von δ_{F} für NaF , KF , RbF und CsF in verschiedenen Lösungsmitteln. **D** Ethandiol, **A** Essigsäure, **W** Wasser¹⁶ ($[\text{MF}]$ = Metallfluorid-Konzentration)

LM	CH_3NO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	CH_2Cl_2	CH_3CN
δ_{F}	-150	-136,7	-122,4	-97,0	-73,2

Diese in wasserfreien Medien erhaltenen δ_{F} -Werte können also recht hoch sein (bis $-73,2$ ppm, vgl. CsF als Festkörper), ganz im Gegensatz zu den Daten aus älteren Messungen in wäßrigen organischen Lösungsmitteln; hier wurden Werte von -160 bis -140 ppm angegeben¹², für die aber wiederum Austauschprozesse mit HF oder FHF^- oder beiden Spezies verantwortlich zu machen sind¹⁴.

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen des F^- -Ions, z. B. von NaF , zeigen in verschiedenen Alkoholen und Amiden als Lösungsmittel eine lineare Korrelation mit den entsprechenden ^{35}Cl -chemischen Verschiebungen des NaCl ; daraus wird gefolgert, daß der δ_{F} -Wert kein geeigneter Parameter für den Nachweis von Wasserstoff-Brücken des F^- ist¹⁸.

Für das Anion FHF^- , dem eine weitgehend symmetrische Struktur zuzuschreiben ist, werden sehr unterschiedliche δ_{F} -Werte von -167 bis -144 ^{11,14,15,19} angegeben; für die Spezies $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{HF}_2^-$ wird in Acetonitril ein δ_{F} -Wert von $-145,6$ erhalten¹⁴.

Abb. 3 zeigt die ^{19}F -NMR-Signale der Anionen FHF^- und FDF^- mit einem Deuterium-Isotopeneffekt auf Fluor von $-0,4$ ppm¹⁵; in diesem Fall wurde $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{HF}_2^-$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{DF}_2^-$ vermessen ($\delta_{\text{F}} = -149,3$; $^1J(\text{F},\text{H}) = 120,5$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum

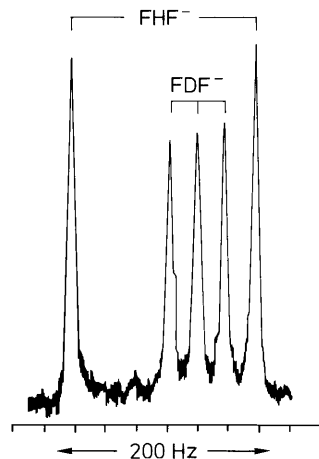


Abb. 3 ^{19}F -NMR-Signale von FHF^- und FDF^- in Acetonitril bei 236 K ¹⁵

von FHF^- weist erwartungsgemäß ein Triplett mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1 auf¹⁵. Bei den übrigen Anionen des Typs XHF^- treten (in Acetonitril, 307K) ähnliche δ_{F} -Werte wie beim FHF^- auf¹⁵:

FHF^-	ClHF^-	BrHF^-	IHF^-
δ_{F} -146,7	-146,6	-146,5	-145

Aus der Reihe der Erdalkalimetallfluoride liegen praktisch nur von BeF -Verbindungen in Lösung gemessene ¹⁹F- Daten vor^{20,21}, naturgemäß überwiegen Festkörperuntersuchungen^{22–24}. So treten für BeF_2 in H_2O bei erniedrigter Temperatur, z.T. unter Zusatz von NH_4F , mehrere Signale auf, die sämtlich wegen $I = 3/2$ des Be-Kerns vier gleich intensive Linien aufweisen und folgenden hydratisierten Spezies zugeordnet werden²⁰:

BeF_4^{2-}	BeF_3^-	BeF_2	BeF^+
-163,5	-166,6	-168,8	-171,4

Bei höheren Temperaturen finden Austauschprozesse statt; sie führen zu Linienverbreiterungen, die durch Linienformanalyse quantitativ ausgewertet wurden²¹.

Von den Festkörperuntersuchungen sind die am CaF_2 hervorzuheben, für das mit Hilfe der WAHUA-Pulsfolge geringe Linienbreiten von 100 bis 200 Hz erzielt werden konnten^{22a}. Ein neuartiges Verfahren stellt CRAMPS dar^{23a,b} (combined rotation and multiple pulse spectroscopy), mit dessen Hilfe eine Mischung von Calciumfluorid und Fluorapatit untersucht wurde^{23c}.

Messungen an Difluoriden der Elemente der 2. Hauptgruppe (und 2. Nebengruppe) ergaben eine lineare Korrelation von δ_{F} mit den Elektronegativitäten nach Gordy, wobei das abweichende Verhalten von BeF_2 mit dem besonders kleinen Ionenradius von Be^{2+} in Zusammenhang gebracht wird²⁴ (s.a. Lit.^{22b}).

2.3 Verbindungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe

Für an Bor gebundene F-Atome wurden ¹⁹F-chemische Verschiebungen zwischen -190 und +30 ppm gemessen:

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BF}^-$	$\text{BF}_2\text{-BF-BF}_2$
-188,9	+26,2 -61,0

Dabei gilt allgemein, daß beim Übergang von einem dreifach zu einem vierfach koordinierten B-Atom eine deutliche Abschirmung erfolgt, deren zahlenmäßige Größe von der Ausgangsverbindung und dem eingetretenen Liganden abhängt:

BF_3	BF_4^-	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N-BF}_3$
-126,8	-151,3	-164,1
BBr_2F	BBr_2F_2^-	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N-BBr}_2\text{F}$
-0,9	-88,2	-120,8

Bei den Halogenfluorboranen mit dreifach koordiniertem Bor beobachtet man bei Substitution von F im BF_3 durch Cl oder Br eine Tieffeldverschiebung²⁵ (Tab. 2), die für Br noch ausgeprägter als für Cl ist. Es ist also mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten eine zunehmende Entschirmung verbunden, wobei eine lineare Korrelation von δ_{F} mit der Summe der Elektronegativitäten der Liganden resultiert³² (Abb. 4).

Als Ursache für diesen unerwarteten Befund wird die Tatsache angesehen, daß Fluor in sehr viel stärkerem Maße als seine höheren Homologen $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ - und $p_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Bindungen einzugehen vermag. Dabei steigt der Doppelbindungscharakter pro B-F-Bindung beim Übergang vom BF_3 mit drei mesomeren Grenzformen zu einem Monofluorhalogenboran an; in ihm ist die Doppelbindung weitgehend lokalisiert, und dadurch ist wiederum eine Tieffeldverschiebung bedingt^{25,32,33}.

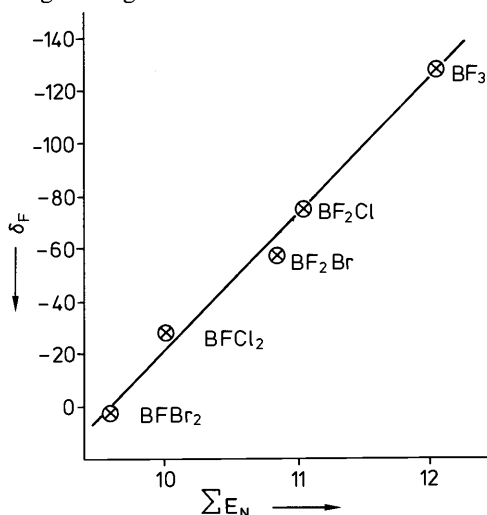
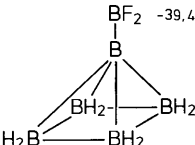
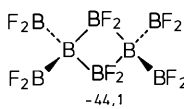
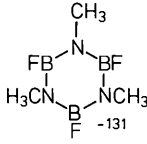
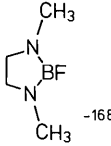



Abb. 4 Korrelation von δ_{F} mit der Summe der Elektronegativitäten ΣE_N der Substituenten in Fluorhalogenboranen³²

Tab. 2 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Verbindungen mit B-F-Bindungen (Bor trikoordiniert)

Verbindungen				Lit.
BH_2F n. b.	BHF_2 -68,5	BF_3 -126,8		1, 25
BClF_2 -79,8	BBrF_2 -62,9	BIF_2 n. b.		25
BCl_2F -32,3	BBr_2F -0,9	BI_2F n. b.		25
BBrClF -16,5	BClIF n. b.	BBrIF n. b.		25
CH_3BF_2 -68,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$ -74,6	$\text{c-C}_3\text{H}_5\text{-BF}_2$ -87,4		1, 1, 26
$\text{CH}_2=\text{CH-BF}_2$ -88,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-BF}_2$ -91,7	$\text{HC}\equiv\text{C-BF}_2$ n. b.		1
$\text{CF}_2=\text{CF-BF}_2$ -76,7	$\text{F}_2\text{B-CF=CF-BF}_2$ -80,6			1, 2
$(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ -19,3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$ -32,8	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ -176,0		1, 27, 28
BF_3 -126,8	$\text{F}_2\text{B-BF}_2$ -50,0	$\text{F}_2\text{B-B-BF}_2$ +26,2 F -61,0		1, 14, 2
$\text{F}_2\text{B-BClF}$ -54,9 -3,2	$\text{F}_2\text{B-BCl}_2$ -58,8	FCIB-BClF -8,6	FCIB-BCl_2 -12,0	29
 -39,4	 -44,1			29, 30
$\text{F}_3\text{Si-BF}_2$ -40,9	$\text{F}_3\text{Si-SiF}_2\text{-BF}_2$ -126,6 -143,5 -47,4			30, 1
$\text{F}_3\text{P-B(BF}_2)_3$ -53,9 -37,4	$\text{OC-B(BF}_2)_3$ -38,4			1, 30
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$ -134	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{BF}$ -133	 -131		1, 2
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-BF}_2$ -102,6	 -168			31
 -157,8	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-BF}_2$ -158,5			1, 2

Der gleiche Effekt, d. h. der π -Bindungseinfluß, wird auch für die Variation in den $^1J(\text{F},\text{B})$ -Kopplungen verantwortlich gemacht, die mit zunehmender Substitution von F durch Cl und Br zahlenmäßig größer werden und linear mit den ^{19}F -chemischen Verschiebungen korreliert sind³⁴ (Abb. 5).

Aufgrund dieser Tendenzen sollten Fluoridborane besonders hohe δ_{F} -Werte aufweisen [$^1J(\text{F},\text{B})$ s. Lit.³⁵ sowie Abschn. 3.4.1].

Tieffeldverschiebungen treten auch bei den Organofluorboranen RBF_2 auf, wobei im Einklang mit den obigen theoretischen Vorstellungen die Tieffeldverschiebung für $\text{R} = \text{Vinyl}$ und Phenyl, die beide π -Elektronen aufweisen, geringer ausfällt als z. B. beim CH_3BF_2 . Auch der Gang der $^1J(\text{F},\text{B})$ -Kopplungen fügt sich in dieses Bild ein (s. Abb. 5).

Die ^{19}F -Daten von weiteren B-F-Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor lassen erkennen, daß für die perfluorierten Polyborane und Silylborane sehr hohe δ_{F} -Werte typisch sind (B-F im B_3F_5 weist den bislang höchsten von +26,2 ppm auf), während elektronenreiche Substituenten wie NR_2 eine besonders starke Abschirmung mit δ_{F} -Werten bis -170 hervorrufen (s. Tab. 2).

Bei den ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Fluorhalogenborat-Anionen mit Tetrakoordination des Bors fällt auf (Tab. 3), daß in Analogie zu den Fluorhalogenboranen mit der Koordinationszahl 3 beim Ersatz von F im

BF_4^- durch eine zunehmende Anzahl von Cl- oder Br-Atomen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung eintritt; die $^1J(\text{F},\text{B})$ -Kopplungen nehmen betragsmäßig zu. Wie oben im Falle der Fluorhalogenborane ausgeführt, werden dafür Fluor-Bor- π -Bindungsanteile verantwortlich gemacht. Da nun die gleiche Tendenz, wenn auch in abgeschwächter Form, bei Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor mit tetragonaler Umgebung in Erscheinung tritt, geht man davon aus, daß hier der π -Bindungseffekt nicht gänzlich eliminiert, sondern nur verringert ist; die Stärke des verbleibenden Doppelbindungseffekts hängt dabei von der Art des Donors ab³⁶.

Für diese Anionen ist außer der Korrelation von δ_{F} mit $^1J(\text{F},\text{B})$ auch die mit der Summe der Elektronegativitäten weitgehend linear. Ferner besteht für die ^{19}F -chemischen Verschiebungen (Kopplungen s. Abschn. 3.4.1, S. 153) entsprechend Gl.(1) eine Additivität der „paarweisen Substituentenkonstanten“ $\eta_{i,j}$ ^{36,37}:

$$\delta_{\text{F}} = \sum \eta_{i,j} \quad (1)$$

wobei $\eta_{i,j}$ jeweils ein Parameter ist, der den Beitrag eines Substituentenpaares i und j berücksichtigt und von den anderen Substituenten unabhängig ist³⁸. Die Summe ist über alle Substituentenpaare i,j zu bilden; ein F-Kern als der beobachtete Kern wird dabei nicht mit einbezogen. Im Falle von BCl_2F_2^- gilt also Gl.(2)

$$\delta_{\text{F}} = 2\eta_{\text{F},\text{Cl}} + \eta_{\text{Cl},\text{Cl}}, \quad (2)$$

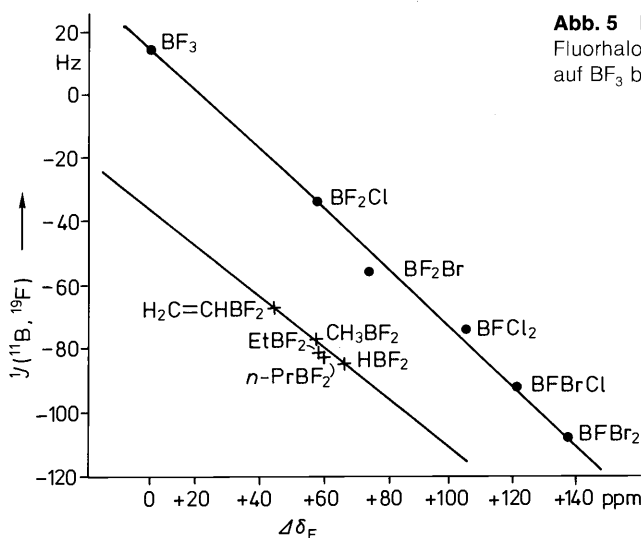
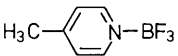
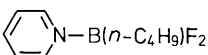
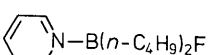
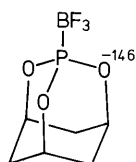
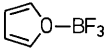
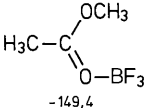
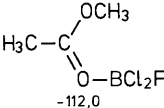


Abb. 5 Korrelation zwischen $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ und $\Delta\delta_{\text{F}}$ in Fluorhalogen- und Fluororganoboranen³⁴ ($\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte auf BF_3 bezogen)

Tab. 3 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Verbindungen mit B-F-Bindungen (Bor tetrakoordiniert)

Verbindungen			Lit.
BF ₄ ⁻ -151,3			36
BClF ₃ ⁻ -124,6	BCl ₂ F ₂ ⁻ -104,1	BCl ₃ F ⁻ -94,0	36
BBrF ₃ ⁻ -113,8	BBr ₂ F ₂ ⁻ -88,2	BBr ₃ F ⁻ -78,6	36
BF ₃ (CF ₃ COO) ⁻ -141,0	BF ₂ (CF ₃ COO) ₂ ⁻ -142,3		46
B(NO ₂)F ₃ ⁻ -112,2	B(NO ₂) ₂ F ₂ ⁻ -92		46
B(OH)F ₃ ⁻ -139,9	B(OH) ₂ F ₂ ⁻ -132,8	B(OH) ₃ F ⁻ -119,8	47
 -142,4			43
 -153,2			27
 -182,5			27
(CH ₃) ₃ N-B(C ₂ H ₅) ₂ F -187,5	(CH ₃) ₃ N-B(C ₂ H ₅) ₂ -162,9	(CH ₃) ₃ N-B(CH=CH ₂) ₂ F ₂ -166,0	27, 1
(H ₃ C) ₂ O-BF ₃ -158,2	(H ₃ C) ₂ O-BClF ₂ -132,6	(H ₃ C) ₂ O-BCl ₂ F -116,2	42
(CH ₃) ₃ P-B(c-C ₃ H ₅) ₂ -156,5		(H ₃ C) ₂ N C=S - BF ₃ (H ₃ C) ₂ N -126,0	26 a, 2, 50 b
[C ₆ F ₅ Xe] ⁺ [C ₆ F ₅ BF ₃] ⁻ -132,2	[H ₃ C ₃ CN-Xe-C ₆ F ₅] ⁺ [(C ₆ F ₅) ₂ BF ₂] ⁻ -144,6	[C ₆ F ₅ Xe] ⁺ [(C ₆ F ₅) ₃ BF] ⁻ -188,9	39, 28, 40
(CH ₃) ₃ PCH ₂ -BF ₃ -133,7	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ -BF ₃ -130,3		41

Forts. Tab. 3 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Verbindungen mit B-F-Bindungen (Bor tetrakoordiniert)

Verbindungen			Lit.
CF ₃ BF ₃ ⁻ -77,3 -156,0	(CF ₃) ₂ BF ₂ ⁻ -76,0 -181,3	(CF ₂ Cl) ₂ BF ₂ ⁻ -61,1 -175,2	48
(CF ₃) ₂ NBF ₃ ⁻ -50,9 -144,9	[F ₃ B-F-BF ₃] ⁻ -117 -151,4		49, 50
 -155,7	 -149,4	 -112,0	1, 51
(H ₃ C) ₃ N-BF ₃ -164,1	(H ₃ C) ₃ N-BClF ₂ -143,4	(H ₃ C) ₃ N-BCl ₂ F -132,6	43, 52
H ₃ N-BF ₃ -146,5	H ₂ (CH ₃)N-BF ₃ -152,7	H(CH ₃) ₂ N-BF ₃ -158,8	1
Cl(CH ₃) ₂ N-BF ₃ -151,7	Cl(CH ₃) ₂ N-BClF ₂ -130,4	Cl(CH ₃) ₂ N-BCl ₂ F -120,6	52

so daß mit η -Werten von -36,7 bzw. -31,2 ppm ein abgeschätzter Verschiebungswert δ_F^{ber} von -104,6 resultiert.

Auch die Borate (C₆F₅)_nBF_{4-n}, die als Anionen des erst kürzlich dargestellten C₆F₅Xe⁺-Ions auftreten, zeigen in der Reihe $n = 1$ bis 3 ebenfalls eine zunehmende Abschirmung der F-Atome^{28,39,40} (s.Tab. 3).

Die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen von Donorkomplexen D-BX_nF_{3-n} mit gleichfalls tetravalentem Bor hängen in erster Linie von der Basenstärke des Elektronendonators ab, wie aus den folgenden Daten hervorgeht⁴¹:

(CH ₃) ₃ N-BF ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O-BF ₃	(CH ₃) ₃ P-BF ₃
-163,5	-153,0	-139,0

Sie weisen gegenüber BF₃ generell eine Hochfeldverschiebung auf. Hinsichtlich des Einflusses von Halogen-Substituenten am Bor gelten meist die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Fluorhalogenborane und -borate dargelegt wurden. So tritt für Donorliganden wie R₃N oder R₂O beim Ersatz von F durch Cl

und/oder Br Abschirmung sowie eine Zunahme des Betrages der ¹J(F,B)-Kopplung auf; beide Größen sind z. B. im Falle von (CH₃)₂O-BX_nF_{3-n} miteinander linear korreliert⁴². Als Erklärung wird auch hier angeführt, daß trotz der Adduktbildung der Doppelbindungseinfluß mit einem nennenswerten Anteil wirksam sein soll^{42,43}.

Auch in diesen Donor-Akzeptor-Komplexen zeigen die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen paarweise additives Verhalten entsprechend Gl.(1). Dabei ergibt die genauere Analyse, daß harte und weiche Donorgruppen deutlich unterschiedliche Donor-Halogen-Parameter $\eta_{D,\text{Hal}}$ aufweisen, so daß in Addukten mit R₂S- und R₃P-Liganden bei Substitution von F durch Cl und Br auch Hochfeldverschiebungen möglich sind^{44,45}.

Als weitere Einflußgröße auf δ_F in Donor-Akzeptor-Komplexen wird ein sterischer Einfluß angeführt, z. B. durch Amin-Liganden; bei ihnen geht mit zunehmender sterischer Hinderung eine Tieffeldverschiebung einher, wie die folgenden Daten von Addukten des Typs D-BF₃ und DD'-BF₂⁺ zeigen^{53,54} (D = Donor):

$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_3$ -164,1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N}-\text{BF}_3$ -156,0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{BF}_3$ -150,0
$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BBr}_2\text{F}$ -120,8	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N}-\text{BBr}_2\text{F}$ -109,5	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}-\text{BBr}_2\text{F}$ -104,2
$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_2^+$ $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -165,4	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_2^+$ $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -157,6	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BF}_2^+$ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -150,4

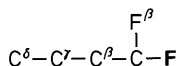
An Fluoriden der höheren Homologen des Bors wurden nur wenige ^{19}F -NMR-Untersuchungen in Lösung durchgeführt. In wäßrigen Lösungen von $\text{AlF}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ oder AlCl_3/NaF treten die Signale der Spezies AlF_4^- , AlF_3 , AlF_2^+ und AlF^{2+} auf, für die oktaedrische Hydrat-Komplexe anzunehmen sind^{55,56}. Ihre ^{19}F -NMR-Signale liegen sehr nahe beieinander und zeigen die gleiche Abfolge wie bei den entsprechenden Be-F-Verbindungen⁵⁵. δ_{F} beträgt im AlF^{2+} -158,1 (Lit.⁵⁵) und -160 im $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$ (Lit.²). Die Ionen AlF_5^{2-} und AlF_6^{3-} ließen sich in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung beobachten^{57,58} (AlF_6^{3-} : $\delta_{\text{F}} = -154,6$). Bei Zusatz von NH_4F und NH_4SCN zu wäßrigen Lösungen von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bzw. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ bildeten sich Komplexe des AlF^{2+} bzw. GaF^{2+} mit H_2O und SCN^- als Liganden^{59,60}.

Im Festkörper wurden für AlF_6^{3-} und $\alpha\text{-AlF}_3$ δ_{F} -Werte von -179 bzw. -180 gemessen⁶¹.

2.4 Verbindungen mit Kohlenstoff-Fluor-Bindungen

2.4.1 Offenkettige Fluoralkane

Der für Fluoralkane typische sehr große Verschiebungsbereich von -270 bis -50 ppm wird bei den einfachsten Vertretern, den Fluormethanen⁶², beobachtet, bedingt durch den großen β -Effekt eines F-Atoms (man beachte, daß sich bei F-Atomen β , γ usw. nicht auf das Kohlenstoffgerüst, sondern auf das betrachtete F-Atom beziehen).



Aus den ^{19}F -Daten von Ethan-Derivaten ist ferner der ebenfalls entschirmende Einfluß eines β -ständigen C-Atoms ersichtlich⁶³:

CH_3F -267,9	CH_2F_2 -143,6	CHF_3 -78,6	CF_4 -63,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ -211,5	CH_3CHF_2 -110	CH_3CF_3 -61,7	

Speziell bei Fluoralkanen mit 1, 2 oder 3 F-Atomen am gleichen C-Atom, die also nur eine einzige CF_- , CF_2 - oder CF_3 -Gruppe besitzen (Oligofluoralkane, Tab. 4), zeigen die Monofluor-Verbindungen mit $\delta_{\text{F}} = -230$ bis -130 die stärkste Abschirmung, während die geminalen Difluoride mit δ_{F} -Werten von -130 bis -80 und Trifluormethylalkane ($\delta_{\text{F}} = -70$ bis -60) eine stärkere Entschirmung ihrer F-Atome aufweisen⁶³ (Tab. 5, linke Spalte; CH_2F_2 und CH_3F sind nicht berücksichtigt). Wegen des großen β -Effekts eines F-Atoms überlappen sich die Bereiche nicht; andererseits ist der β -Effekt von Kohlenstoff dafür verantwortlich, daß die Abschirmung z. B. bei den Monofluor-Verbindungen in der Reihe

primär > sekundär > tertiär


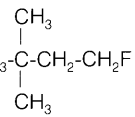
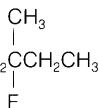
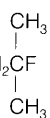
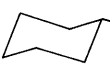
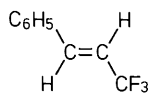
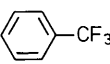
abnimmt und diese drei Typen von Monofluoralkanen deutlich unterschiedliche δ_{F} -Werte zeigen (Tab. 5, linke Spalte).

Der Einfluß von C-Atomen auf die ^{19}F -chemischen Verschiebungen einer CF_- oder CF_2 -Gruppe läßt sich durch ein Inkrementsystem beschreiben⁶³. Grundlage ist Gl.(3)

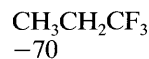
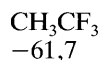
$$\delta_{\text{F}} = B + m A_{\beta} + n A_{\gamma} \quad (3)$$

in der B jeweils den Grundwert darstellt, z. B. für die CH_2F -Gruppe die ^{19}F -chemische Verschiebung des CH_3F , und dazu sind die Substituentenparameter A_{β} bzw. A_{γ} β - und γ -ständiger Alkyl-C-Atome, multipliziert mit ihrer je-

Tab. 4 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Mono-, Di- und Trifluormethyl-Gruppen in Fluorkohlenwasserstoffen^{1-4, 63}

Verbindungen	δ_F	Verbindungen	δ_F
CH ₃ F	-267,9		
CH ₃ CH ₂ F	-211,5	CH ₃ CH ₂ CHCH ₂ F	-226,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ F	-218,6		-217,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ F	-218,6		
H ₂ C=CHCH ₂ F	-216,0	C ₆ H ₅ CH ₂ F	-206,3
HC≡CCH ₂ F	-217,5	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ F	-216,0
(CH ₃) ₂ CHF	-165,2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHFCH ₃	-172,8
CH ₃ CH ₂ CHFCH ₃	-173,2	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHF	-182,7
H ₂ C=CHCHFCH ₃	-171,6	C ₆ H ₅ CHFCH ₂ CH ₃	-175,4
C ₆ H ₅ CHFCH ₃	-166,8	(C ₆ H ₅) ₂ CHF	-167,4
			
(CH ₃) ₃ CF	-130,8	CH ₃ CH ₂ CCH ₂ CH ₃	-149,1
		F	
CH ₃ CH ₂ CF	-139,2	(CH ₃ CH ₂) ₃ CF	-156,2
HC≡CC(CH ₃) ₂ F	-129,3	C ₆ H ₅ CF(CH ₃) ₂	-137,3
		(C ₆ H ₅) ₃ CF	-126,7
<hr/>			
CH ₂ F ₂	-143,6	(CH ₃) ₂ CHCHF ₂	-126,7
CH ₃ CHF ₂	-110	(CH ₃) ₃ CCHF ₂	-128,6
CH ₃ CH ₂ CHF ₂	-120,0		-126,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHF ₂	-116,8		
CH ₃ CF ₂ CH ₃	-84,5	(CH ₃ CH ₂) ₂ CF ₂	-102,4
CH ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	-93,3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CF ₂ CH ₃	-87,7
<hr/>			
CH ₃ CF ₃	-61,7	CH ₃ (CH ₂) ₆ CF ₃	-67,2
CH ₃ CH ₂ CF ₃	-70		
	-70,6		-63,8
	-45,1 (Lit. ¹)		-57,0
HC≡C-CF ₃	-55,6 (Lit. ⁶⁴)	F ₃ C-C≡C-CF ₃	

weiligen Anzahl m bzw. n , zu addieren (Tab. 6); der Einfluß von C-Atomen in δ -Position ist vernachlässigbar klein. Hinzugefügt sind ferner die Inkremente für eine CF₃-Gruppe, abgeleitet aus den Daten der folgenden Verbindungen:



Man erkennt, daß die Substituenteneffekte von β -C-Atomen (vgl. ¹³C-NMR von Alkanen bzw. Alkyl-Verbindungen) positiv sind und

Tab. 5 ^{19}F -chemische Verschiebungsbereiche von Fluoralkanen^a

	Oligofluoralkane ^b	Polyfluoralkane	Perfluoralkane
$-\text{CH}_2\text{F}$	-230 bis -210	-250 bis -210	—
$>\text{CHF}$	-190 bis -160	-220 bis -160	—
$\geq\text{CF}$	-160 bis -130	-190 bis -130	-210 bis -180
$-\text{CHF}_2$	-130 bis -110	-140 bis -110	—
$>\text{CF}_2$	-120 bis - 80	-140 bis - 80	-135 bis -125
$-\text{CF}_3$	- 70 bis - 60	- 90 bis - 60	- 90 bis - 80

a ohne Berücksichtigung der C_1 -Verbindungen

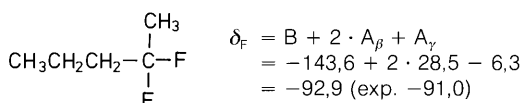
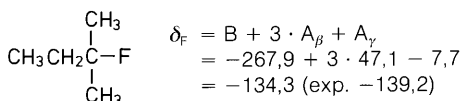
b Monofluor-, gem-Difluor- und 1,1,1-Trifluoralkane

mit zunehmender C- oder F-Substitution deutlich kleiner werden; die γ -Effekte von $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atomen haben das gleiche negative Vorzeichen sowie die gleiche Größenordnung wie in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Der β -Effekt von Fluor wird in diesem System durch unterschiedliche B -Werte ($= \delta_{\text{F}}$ von CH_3F , CH_2F_2 bzw. CHF_3) berücksichtigt⁶³.

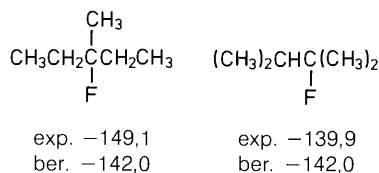
Mit Hilfe von Gl.(3) und der Inkremente der Tab. 6 lassen sich die δ_{F} -Werte in diesen oligofluorierten Alkanen abschätzen, wie an den beiden folgenden Beispielen gezeigt sei:

Tab. 6 ^{19}F -Verschiebungseinflüsse von C-Atomen in Oligofluoralkanen⁶³ [s. Gl. (3)]

	B	A_{β}	A_{γ}
CH_2F (prim.)	-267,9	59,4	-4,2
CHF (sek.)		53,2	-8,3
CF (tert.)		47,1	-7,7
CHF_2	-143,6	32,0	-6,5
CF_2		28,5	-6,3
CF_3	- 78,6	17	-8

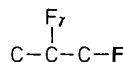


Abweichungen von der Additivität ergeben sich jedoch bei verzweigten Systemen, wobei mit zunehmendem Verzweigungsgrad Entschirmung beobachtet wird. So berechnet man für 3-Fluor-3-methylpentan und 2-Fluor-2,3-dimethylbutan mit gleicher Anzahl von β - und γ -C-Atomen einen δ_{F} -Wert von -142,0, während -139,9 bzw. 149,1 gemessen werden:



Allyl- und Propargylfluorid sowie 2-Phenylfluorethan haben ähnliche δ_{F} -Werte wie n -Propylfluorid; danach ist die Hybridisierung des β -C-Atoms ohne nennenswerten Einfluß (s. Tab. 4).

Geht man von den nur an einem C-Atom fluorierten Alkanen zu Polyfluoralkanen mit F-Atomen an benachbarten C-Atomen über, wird der γ -Effekt von F-Atomen auf die ^{19}F -chemische Verschiebung wirksam⁶³.



Die folgenden Daten der Fluorethane belegen, daß auch hier wie im Falle des γ -Effekts von Kohlenstoff auf die ^{13}C - und ^{19}F -chemischen Verschiebungen eine Abschirmung charakteristisch ist:

	CH ₃ CH ₂ F	CH ₂ FCH ₂ F	CHF ₂ CH ₂ F	CF ₃ CH ₂ F
δ _F	-211,5	-225,2	-241,0	-241
Δδ _F [*]	-14	-15	0	

	CH ₃ CHF ₂	CH ₂ FCHF ₂	CHF ₂ CHF ₂	CF ₃ CHF ₂
δ _F	-110	-129,9	-138	-140
Δδ _F [*]	-19	-9	-2	

	CH ₃ CF ₃	CH ₂ FCF ₃	CHF ₂ CF ₃	CF ₃ CF ₃
δ _F	-61,7	-78,5	-86,6	-89,1
Δδ _F [*]	-17	-8	-2	

Dabei ist mit zunehmender F-Substitution am γ- und β-C-Atom eine Verringerung der Hochfeldverschiebung Δδ_F^{*} von -14 ppm im CH₃CH₂F auf -2 ppm im CF₃CF₃ zu verzeich-

nen. Der γ-Effekt führt dazu, daß die für die Oligofluoralkane typischen Verschiebungsbereiche (Tab. 5, linke Spalte) für die polyfluorierten Alkane zur Hochfeldseite hin zu erweitern sind (Tab. 5, mittlere Spalte), so daß für diese noch H-Atome tragenden Polyfluoralkane eine z.T. beträchtliche Überlappung der Verschiebungsbereiche resultiert. Zur Unterscheidung der verschiedenen Gruppierungen sind daher zusätzlich Intensitäts- und Kopplungsinformationen heranzuziehen.

In Perfluoralkanen findet man dagegen infolge der geringen Variation der Strukturmerkmale relativ enge, nicht überlappende Bereiche der CF-, CF₂- und CF₃-Signale (s. Tab. 5, rechte Spalte, sowie Tab. 7).

Tab. 7 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Poly- und Perfluoralkanen^a

Verbindungen	Lit.	
CH ₂ FCF ₃ -241 -78,5	CHF ₂ CHF ₂ -138	CHF ₂ CF ₃ -140 -86,8
CH ₂ FCH ₂ F -225,2	CHF ₂ CH ₂ F -129,9 -241,0	65
CF ₃ CH ₂ CF ₃ -64,3	CH ₂ FCF ₂ CHF ₂ -245 -128 -139	CHF ₂ CF ₂ CHF ₂ -136 -139
(CF ₃) ₂ CHF -76,6 -214,7	CF ₃ CF ₂ CHF ₂ -84 -134 -138	
CF ₃ CHCH ₂ F -66,7 -243,5 CHF ₂ -124,0	(CH ₂ F) ₂ CFCHF ₂ -245,2 -187,3 -136,2	CHF ₂ CF ₂ CF ₂ CHF ₂ -140,0 -131,5
n-C ₅ F ₁₁ CF ₂ -C ₂ H ₅ -117,8	n-C ₅ F ₁₁ CF ₂ -CH=CH ₂ -114,9	n-C ₅ F ₁₁ CF ₂ -C≡CH -99,7
CF ₄ -63,3	CF ₃ CF ₃ -89,1	CF ₃ CF ₂ CF ₃ -83,0 -131,5
CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃ -84,6 -129,1	(CF ₃) ₃ CF -75,1 -189,4	2,66
(CF ₃) ₂ CFCF(CF ₃)CF ₂ CF ₃ -72,1 -182,1 -115,5 -178,1 -72,1 -82,7		2
CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃ -124 -129 -125 -85		67

^a Lit.¹⁻⁴, soweit nicht anders angegeben; Fluorethane s. auch Tab. 12.

Zur Abschätzung der ^{19}F -chemischen Verschiebungen in *linearen* Fluoralkanen ist ein empirisches Inkrementensystem aufgestellt worden, das den Substituenteneinfluß über fünf Bindungen berücksichtigt und 22 Substituentenkonstanten, 4 für F und 18 für H, umfaßt⁶⁷. Die Methode läßt sich auch auf Cl-, Br- sowie I-substituierte Fluoralkane ausdehnen; dazu werden 48 weitere Inkremente angegeben (s. Abschn. 2.4.3).





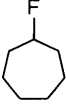
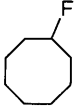
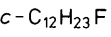
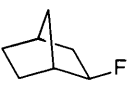
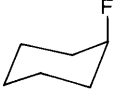

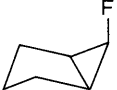

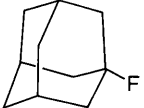
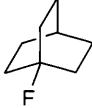

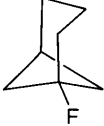




2.4.2 Zyklische Fluoralkane

Bei den Monofluorocycloalkanen mit einer Ringgliederzahl > 3 beobachtet man ^{19}F -chemische Verschiebungen, die in dem für die entsprechenden offenkettigen Verbindungen

R_2CHF typischen Bereich von -190 bis -160 ppm liegen⁶⁸. Eine Ausnahme stellt jedoch das Fluorocyclopropan dar, für das in Analogie zur ^1H -NMR-Spektroskopie eine – allerdings sehr viel ausgeprägtere – Hochfeldverschiebung von ca. -50 ppm charakteristisch ist¹ (Tab. 8).

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen z. B. der Fluorbicyclo[3.1.0]hexane sowie des Fluorocyclohexans bei 185 K zeigen eine sehr starke stereochemische Abhängigkeit (s. Tab. 8), nämlich eine Abschirmung des *endo*- bzw. *axial*-ständigen F-Atoms gegenüber dem *exo*- bzw. *äquatorial*-ständigen. Ähnliche Beobachtungen werden auch bei geminalen Difluoriden gemacht (s.u. sowie Tab. 9) und sind auf den Einfluß γ^{cis} - oder γ^{gauche} -ständiger C-Atome zurückzuführen (vgl. ^{13}C -NMR³¹).

Tab. 8 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Monofluorocycloalkanen

Verbindungen	Lit.
   	1, 68
-218,0 -160,2 -170,5 -174,2	
   	68, 4
164,9 -160,2 -177,0 -158,9	
   	69, 2
-186,0 (185 K) -165,5 -235 -214	
   	72a
-127,8 -147,6 -182,0 -125,1	
   	72a, 76c
-157,4 -132,5 -162,9	

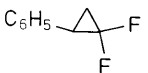
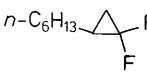
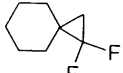
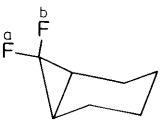
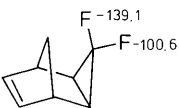
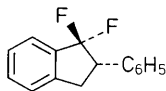
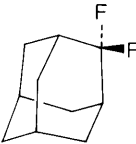
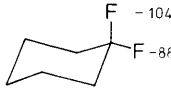
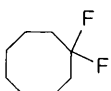

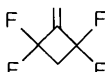

Bei zahlreichen Fluorocycloalkanen wurde eine Temperaturabhängigkeit der ¹⁹F-NMR-Spektren beobachtet und analysiert^{69–71}. So wurde für Fluorocyclohexan die Barriere ΔG^\ddagger zu 40,9 kJ/mol (217–269 K) bestimmt und ferner festgestellt, daß das F-Atom die äquatoriale Position weniger stark bevorzugt als die schwereren Halogene (218 K; $\Delta G^\circ = 1,0$ kJ/mol, entsprechend einem Molenbruch von 0,63⁶⁹). Auch im Falle des Fluorocyclooctans stellt der bei Raumtemperatur gemessene δ_F -Wert einen Mittelwert dar; durch Tieftemperaturmessungen konnten zwei verschiedene konformative Prozesse nachgewiesen werden⁷¹.

Polyzyklische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem F-Atom am Brückenkopf weisen mit δ_F -Werten von –182 bis –125 einen etwas größeren Absorptionsbereich als offenkettige tertiäre Fluoride auf^{72a} (–160 bis –130 ppm,

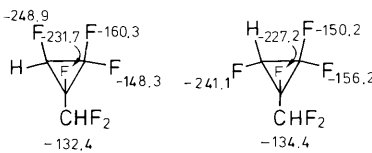
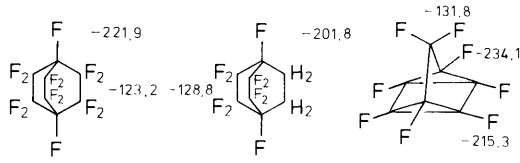
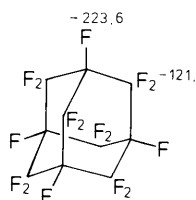
s. Tab. 5); eine Systematik, etwa eine Abhängigkeit von der Hybridisierung oder der Ringspannung, ist nicht zu erkennen. Es fällt allerdings auf, daß diese Verbindungen mit Ausnahme des Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivats gegenüber dem als spannungsfrei zu betrachtenden 1-Fluoradamantan eine Hochfeldverschiebung zeigen, die im Falle des Bicyclo[2.2.1]heptans besonders groß ist.

Von den 1,1-Difluorocycloalkanen liegen bislang nur vereinzelt ¹⁹F-NMR-Daten vor, so daß sich kein einheitliches Bild ergibt. Wenn man jedoch auch andere Typen von carbozyklischen 1,1-Difluor-Verbindungen mit einbezieht und die Hochfeldverschiebung durch benachbarte CF₂-Gruppen berücksichtigt, läßt sich zumindest qualitativ die Sonderstellung des Cyclopropan-Rings erkennen (Tab. 9).

Tab. 9 ¹⁹F-chemische Verschiebungen poly- und perfluorierter aliphatischer Ringsysteme^a

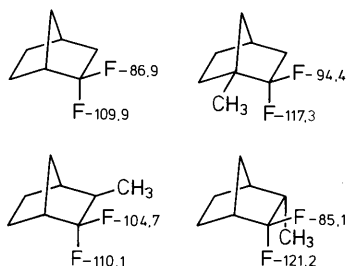
Verbindungen	Lit.
 –125,8 –142,5	
 –125,0 –143,0	
 –140,1	
 a – 129,2 b – 159,0	
 F – 139,1 F – 100,6 (Lit. 105a)	
 –90,8 –96,0	
 –99,8	
 F – 104 F – 88 (Lit. 63)	
 –89,0	
 –133,7	
 –98,0	
 –98,7	

Tab. 9 (Fortsetzung)

Verbindungen			Lit.																
			76a																
$\text{C-C}_3\text{F}_6$ -158,9 (Lit. ^{76b}) -151	$\text{C-C}_4\text{F}_8$ -138	$\text{C-C}_5\text{F}_{10}$ -133	77																
$\text{C-C}_6\text{F}_{12}$ -133	$\text{C-C}_7\text{F}_{14}$ -124	$\text{C-C}_8\text{F}_{16}$ -120	77																
			78a, 105b																
			73																
<table><tr><td>1a, e</td><td>-121,1</td></tr><tr><td>2a, e</td><td>-130,6</td></tr><tr><td>9a, e</td><td>-188,2</td></tr></table>	1a, e	-121,1	2a, e	-130,6	9a, e	-188,2	<table><tr><td>1a</td><td>-119,1</td></tr><tr><td>1e</td><td>-130,0</td></tr><tr><td>2a</td><td>-123,4</td></tr><tr><td>2e</td><td>-140,3</td></tr><tr><td>9a</td><td>-190,0</td></tr></table>	1a	-119,1	1e	-130,0	2a	-123,4	2e	-140,3	9a	-190,0		
1a, e	-121,1																		
2a, e	-130,6																		
9a, e	-188,2																		
1a	-119,1																		
1e	-130,0																		
2a	-123,4																		
2e	-140,3																		
9a	-190,0																		

^a Lit.¹⁻⁴, soweit nicht anders angegeben

Der auf S. 13 erwähnte abschirmende Einfluß eines *cis*-ständigen C-Atoms wird aus den folgenden Daten ersichtlich^{72b} (γ -Effekt):



Mono- und polyzyklische Perfluoralkane zeigen beim Vergleich mit offenkettigen Perfluoralkanen für die CF_2 -Gruppen keine Besonderheiten; für das tertiäre F-Atom des Perfluororbicyclo[2.2.2]octans findet man jedoch eine starke Hochfeldverschiebung von -32 ppm gegenüber $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$ ($\delta_{\text{F}} = -189,4$). Im Falle des *cis*-Perfluor-decalins werden infolge der hohen Flexibilität des Moleküls bei Raumtemperatur drei ^{19}F -NMR-Signale beobachtet, während das Spektrum des *trans*-Isomeren komplexer ist; mit Hilfe von 1D- ^{19}F -INADEQUATE-Experimenten (s. Bd. 1, Kap. 2)

läßt es sich jedoch auch in einer Mischung zuordnen^{73a} (Abb. 6, Tab. 9). Hier treten nur die Signale der beiden AB-Spektren der F-Atome an C-1 bzw. C-2 des starren *trans*-Perfluordecals auf (Dubletts jeweils in Antiphase, $^2J(\text{F},\text{F})$ in beiden Fällen ca. 290 Hz).

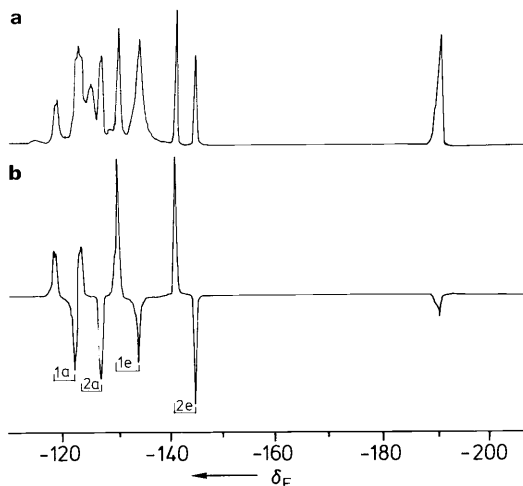


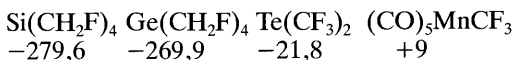
Abb. 6 ^{19}F -NMR-Spektren einer Mischung von *trans*- und *cis*-Perfluordecalin^{73a}.

a normales Spektrum,
b INADEQUATE-Spektrum

Auch bei den Poly- und Perfluorocycloalkanen wurde in zahlreichen Fällen die Temperaturabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Spektren untersucht^{69,70,74}, beim 1,1-Difluorcylohexan auch die Druckabhängigkeit⁷⁵.

2.4.3 Substituierte Fluoralkane

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen substituierter aliphatischer F-Verbindungen umfassen den Bereich von ca. -280 bis einige ppm > 0 , wobei eine CH_2F -Gruppe mit einem elektropositiven Element als Nachbarn die größte und eine an ein Übergangs- bzw. Halbmetall gebundene CF_3 -Gruppe die geringste Abschirmung besitzt:



Während die δ_{F} -Werte der Fluormethane (s. S. 11) der allgemeinen Tendenz folgen, daß mit steigender Elektronegativität von Nachbaratomen bzw. mit ihrer zunehmenden Anzahl eine Tieffeldverschiebung resultiert, wird bei substituierten Fluoralkanen, insbesondere mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I , häufig das entgegengesetzte Verhalten beobachtet, wie die Daten der folgenden Verbindungsreihen bzw. -paare zeigen; bei den 2-Halogenpentafluorpropanen sind beide Tendenzen erkennbar:

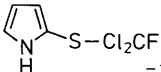
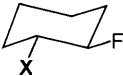
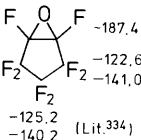
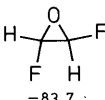
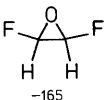
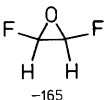
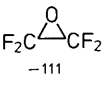
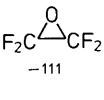
		CCl_2F_2 -6,9	CCl_3F 0
CF_4 -63,3	CClF_3 -28,6		
		CBrF_3 -18,2	CIF_3 -5,2
CF_3NH_2 -48,9	CF_3OH -54,5	CH_2F_2 -143,6	CH_2CIF -168,7
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2$ -83,0	$(\text{CF}_3)_2\text{CClF}$ -76,9	$(\text{CF}_3)_2\text{CBrF}$ -75,2	$(\text{CF}_3)_2\text{CIF}$ -73,2
	-131,1	-139,9	-142,3
			-147,0

Diese Anomalien werden auf einen partiellen Doppelbindungscharakter, auf eine Verringerung der elektronischen Anregungsenergie ΔE (s. Bd. 1, Gl.(3.8), S. 57) sowie auf Van-der-Waals-Wechselwirkung zurückgeführt (s. Lit.⁷ und darin zitierte Literatur).

Entsprechend existiert bislang kein allgemeingültiges Konzept zur Beschreibung oder Deutung der Substituenteneinflüsse, und die Daten der Tab. 10 bzw. 12 und 13 (Halogenfluoralkane, s.S. 27 u. 28) zeigen wenig spezifische Bereiche; dennoch lassen sich bei genauerer Betrachtung in einzelnen Verbindungsklassen für Zuordnungen nützliche Gesetzmäßigkeiten erkennen.

So wird speziell für die zum Substituenten direkt benachbarten F-Atome in 1-substituierten Fluoralkanen $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{R}$ mit $n > 0$ ein ca. 75 ppm umfassender Verschiebungsbereich beobachtet, ebenfalls mit den höchsten Werten bei Übergangsmetallen als Substituent⁸¹ (Abb. 7).

Tab. 10 ^{19}F -chemische Verschiebungen substituierter Fluoralkane ($\text{X} \neq \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, s. Tab. 12 u. 13)^a

Verbindungen	δ_F	Verbindungen	δ_F										
CF_3COOH	-78,5	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	-47,5										
CF_3CCF_3	-84,6	$(\text{CF}_3)_3\text{P}$	-50,8										
CF_3CF (F: +15,0)	-75,6	$(\text{CF}_3)_3\text{PO}$	-66,2										
		$(\text{CF}_3)_3\text{PF}_2$	-80,7 (PF: -104, 1)										
CF_3NH_2	-48,9	CF_3OH	-54,5										
CF_3NF_2	-84,1	$\text{CF}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	-58,4										
CF_3NC	-51,2	CF_3OCF_3	-58,3										
$(\text{CF}_3)_2\text{NH}$	-56,4	CF_3OF	-72,3 (OF: +147,1)										
$(\text{CF}_3)_2\text{NNO}$	-65,0	CF_3SCF_3	-38,6										
$(\text{CF}_3)_2\text{NO}$	-73,6	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-78,5										
$(\text{CF}_3)_3\text{N}$	-58,6	$\text{CF}_3\text{SeCH}_2\text{CH}_3$	-35,2										
CF_3HgCF_3	-36,4												
CHF_2CN	-119,8												
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CN}$	-85,4												
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}-\text{CHF}_2$	-128,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CHF}_2\text{Br}^-$	-126,2										
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CHF}_2)_2$	-137,7	CH_3OCHF_2	-88,2										
$(\text{CH}_2\text{F})\text{Ge}(\text{CHF}_2)_2$	-271,0 -129,9	$(\text{FO})_2\text{CF}_2$	-84,2 (OF: +159,2)										
$\text{CHF}_2\text{CF}_2-\text{PH}-\text{C}_6\text{H}_5$	-134,9 -110,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCHF}_2$	-121										
		$(\text{SF}_3)_2\text{CF}_2$	-88,2 (SF: +6,6)										
	-21,7	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{F Br}^-$	-244,7										
$(\text{CH}_3)_2\text{CFCHO}$	-159												
$(\text{CF}_3)_2\text{CFCCF}_3$	-75 -192 -78	<table><tr><th>X</th><th>δ_F</th></tr><tr><td>H</td><td>-165,4 (180 K)</td></tr><tr><td>Br</td><td>-168,0 (180 K)</td></tr><tr><td>I</td><td>-160,1 (180 K)</td></tr><tr><td>NH₂</td><td>-179,7 (RT)</td></tr></table>	X	δ_F	H	-165,4 (180 K)	Br	-168,0 (180 K)	I	-160,1 (180 K)	NH ₂	-179,7 (RT)	
X	δ_F												
H	-165,4 (180 K)												
Br	-168,0 (180 K)												
I	-160,1 (180 K)												
NH ₂	-179,7 (RT)												
$(\text{CF}_3)_2\text{CFSO}_2\text{H}$	-74 -184		-187,4 -122,6 -141,0 (Lit. ³³⁴)										
	-83,7		-119,8 -80,0										
	-165												
	-111												

Tab. 10 (Fortsetzung)

Verbindungen

–128,7 –126,5 (Lit.¹⁴)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$

–83,5 –121,5 –125,2

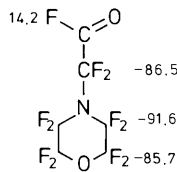
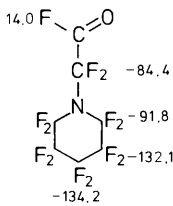
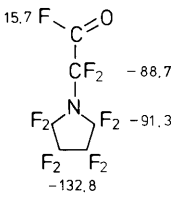
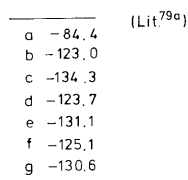
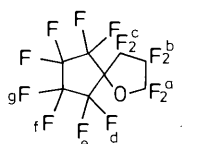
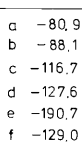
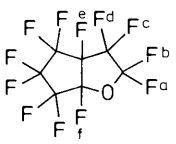
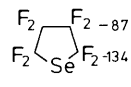
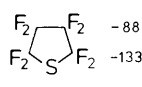
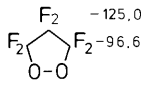
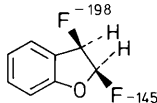
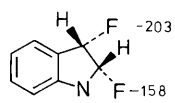
–117,5 (Lit.^{184c})

–126,2 –121,5 –118,0

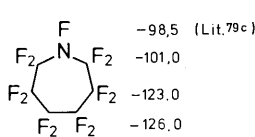
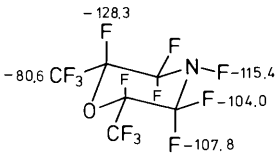
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-C(OH)(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_5$

–81,3 –122,5 –119,0

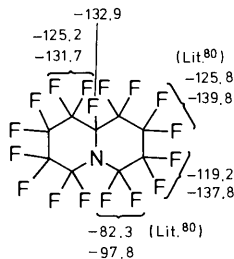
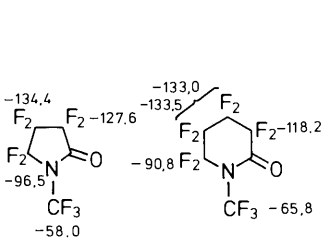
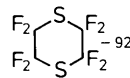
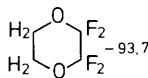
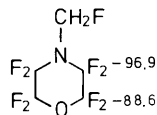
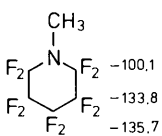
–117,5



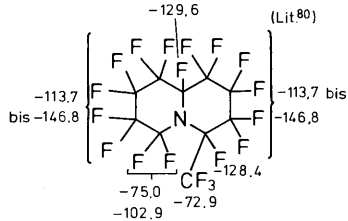
(Lit.^{79b})



(Lit.^{79c})



(Lit.⁸⁰)



(Lit.⁸⁰)

^a Lit.¹⁻⁴, soweit nicht anders angegeben

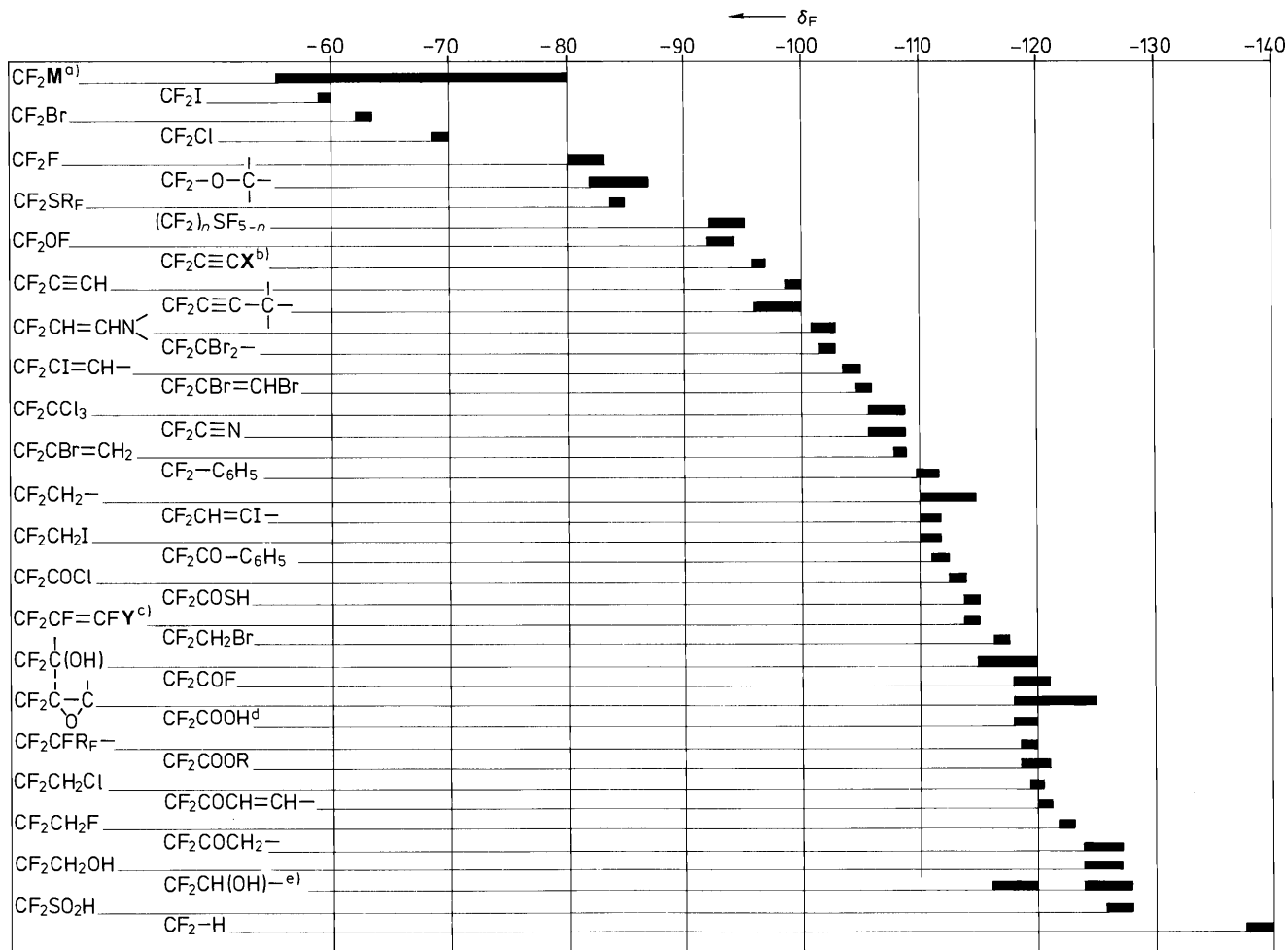
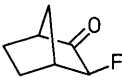

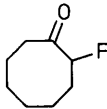


Abb. 7 ¹⁹F-chemische Verschiebungen der CF_2R -Gruppe in Verbindungen des Typs $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{R}$ ($n > 0$)⁸¹
 a) **M** = Übergangsmetall, b) **X** = Cl, Br, I, c) **Y** = H, F, Cl, Br, I, d) ?, vgl. Lit.^{67a} e) AB-System, $\Delta\delta_\text{F} \approx 8$ bis 10 ppm

Die in poly- und perfluorierten Alkanen auftretende Hochfeldverschiebung infolge des γ -Effekts von F-Atomen (s.S. 13) ist beim Vorhandensein direkt gebundener Heteroatome ebenfalls groß:

CF_3CH_3	-61,7	CF_3CF_3	-89,1
CF_3NH_2	-48,4	CF_3NF_2	-84,1
$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	-47,5	$(\text{CF}_3)_2\text{PF}$	-66,5

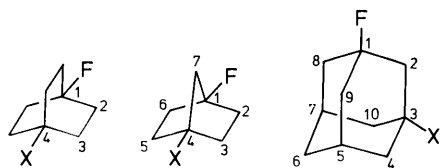
Bei α -Fluorketonen tritt gegenüber dem entsprechenden Fluoralkan eine deutliche Abschirmung auf⁴, wie sie auch, z. B. im Falle des Norbornansystems, durch eine Methylgruppe hervorgerufen wird (s.S. 17):

		
δ_F -190,0 $\Delta\delta_F$ -31,1	-188,8 -14,6	-191,8 -31,6

Für Fluorpropane $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{R}$ ist mit zunehmender Größe des Substituenten R eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals der CF_3 -Gruppe zu verzeichnen, die auf sterische Effekte zurückgeführt wird^{82a}:

R	CH_3	CF_3	CClF_2	CCl_3
$\delta_F(\text{CF}_3)$	-87,2	-83,0	-80,9	-75,6

Im Hinblick auf die Mechanismen zur Weiterleitung von Substituenteneinflüssen in gesättigten und ungesättigten Systemen wurden u. a. die folgenden drei Verbindungsklassen intensiv untersucht, die z. T. ein gegensätzliches Verhalten der $\Delta\delta_F$ -Werte zeigen (s. Abschn. 2.4.5, S. 40, Systeme **G** – **I**):



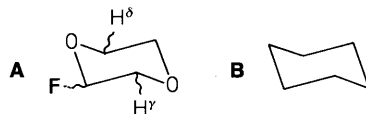
R	$\Delta\delta_F$ -Werte ^a		
NO_2	-8,4	+8,6	-6,6
OH	-8,1	+11,4	-4,8
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	+3,7	-2,7	+2,5

^a $\Delta\delta_F = \delta_F(X = \text{R}) - \delta_F(X = \text{H})$

Detaillierte dynamische NMR-Untersuchungen wurden in jüngster Zeit an Fluorhalogenethanen mit CF_3 -Gruppen, z. B. an $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$, CF_3CBrF_2 und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, durchgeführt, wobei sich die innere Rotation bei Temperaturen um 100 K einfrieren ließ. Durch vollständige Linienformanalyse konnten die ΔG^\ddagger -, ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte bestimmt werden; die Rotationsbarrieren von 25, 20 und 17,5 kJ/mol gehören mit zu den niedrigsten, die NMR-spektroskopisch bestimmt wurden⁸³.

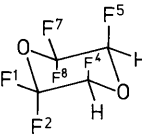
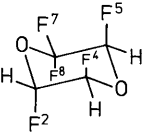
Die Konformationsanalyse von Halogenfluorethanen wird auch in Lit.^{70b} sowie in Abschn. 3.2 und 3.8 im Zusammenhang mit F,H- bzw. F,F-Kopplungen behandelt.

Für polyfluorierte 1,4-Dioxane **A** und -Dithiane sowie Cyclohexane **B** existiert ein Inkrementensystem, bei dem die H-Atome als Substituenten betrachtet werden⁸⁴. Ausgangspunkt ist die Annahme, daß die Relation $\delta_F^a > \delta_F^e$ gilt und daß die Moleküle jeweils eine solche Konformation einnehmen, in der die größtmögliche Anzahl von F-Atomen einer CHF-Gruppe *axial*-ständig ist. Die Grundwerte B und Inkremente A (s. Gl. 4, S. 25) sind im folgenden für das Polyfluor-1,4-dioxan- sowie das Polyfluorcyclohexan-System zusammengestellt, wobei der Einfluß eines H-Atoms am selben C-Atom im B-Wert für CF_2 bzw. CHF berücksichtigt ist⁸⁴:



A	CHF		CF_2	
	F ^a	F ^e	F ^a	F ^e
B	-140	-158	-82	-90
A _γ (H ^a)	-11	+16	-5	+9
A _γ (H ^e)	+6	+2	+7	+4
A _δ (H ^a)	-5	0	-5	0
A _δ (H ^e)	0	-2	0	-4

B	CHF		CF_2	
	F ^a	F ^e	F ^a	F ^e
B	-212,2	-233,2	-124,2	-142
A _γ (H ^a)	-4,5	+11	-2,3	+15
A _γ (H ^e)		+76	-4,3	+10,5
A _δ (H ^a)				-4
A _δ (H ^e)				

Beispiele:	exp.	ber.
	F ¹ – 86,9	– 86 (–90 + 4)
	F ² – 76,2	– 75 (–82 + 7)
	F ⁴ – 139,5	– 140
	F ² – 135,4	– 134 (–140 + 6)
	F ⁴ – 133,7	– 134 (–140 + 6)
	F ⁵ – 139,2	– 140
	F ⁷ – 89,2	– 90 (–90 + 4 – 4)
	F ⁸ – 73,9	– 75 (–82 + 7)

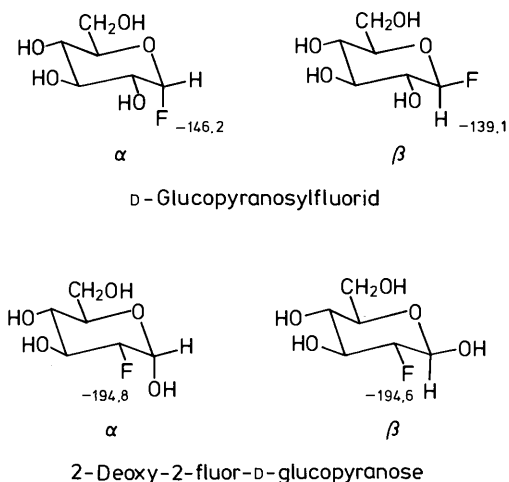
Gruppe	Bereich	Beispiel
CH_2F	–245 bis –225	6-Deoxy-6-fluorhexopyranosen
RCHF	–220 bis –180	2-Deoxy-2-fluorhexopyranosen
OCHF	–150 bis –135	Glykosylfluoride
OC(R)F	–135 bis –110	Hexafuranosylfluoride
CR_2F_2	–140 bis –110	2-Deoxy-2,2-difluorhexopyranosen
OCRF_2	– 90 bis – 65	3,6-Anhydro-2,2-difluor-D-glucofuranose

Fluorierte Kohlenhydrate sind in großer Zahl bekannt und weisen für die verschiedenen Typen von CF-Gruppen charakteristische ^{19}F -Verschiebungsbereiche auf; diese entsprechen z.T. denen von Fluoralkanen und z.T. denen, die für sauerstoffsubstituierte CF-Gruppen typisch sind⁸⁵:

Bei Aldohehexopyranosylfluoriden ist eine signifikante stereochemische Abhängigkeit der ^{19}F -chemischen Verschiebung eines anomeren F-Atoms zu verzeichnen: in axialer Position (α -Anomere) weist es eine höhere Abschirmung auf als in äquatorialer. Dagegen ist im Falle von Deoxy-monofluorhexopyranosen keine Unterscheidung der Anomere möglich, offenbar infolge des starken Einflusses der Substituenten⁸⁵ (Tab. 11).

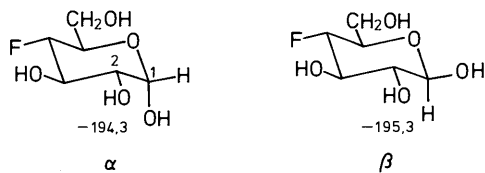
Tab. 11 ^{19}F -chemische Verschiebungen fluorierter Monosaccharide⁸⁵

Verbindungen

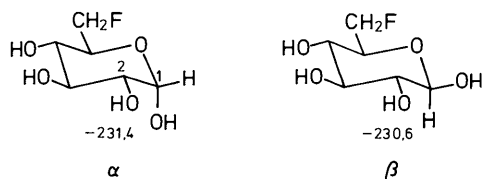


Tab. 11 (Fortsetzung)

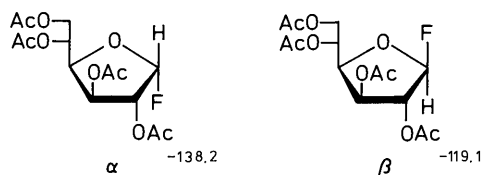
Verbindungen



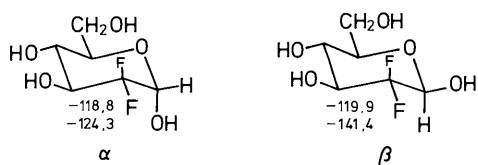
4 - Deoxy - 4 - fluor - D - glucopyranose



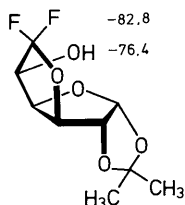
6 - Deoxy - 6 - fluor - D - glucopyranose



2, 3, 5, 6 - Tetra - O - acetyl - D - glucopyranosylfluorid



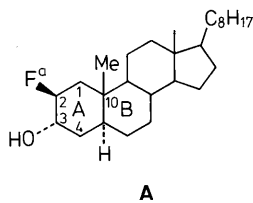
2 - Deoxy - 2,2 - difluor - D - arabino - hexopyranose

1,2 - O - Isopropyliden - α - 3,6 - anhydro -
6,6 - difluor - D - glucopyranose

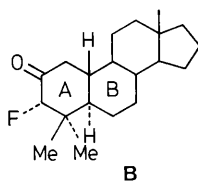
Genauer untersucht wurde ferner der Substituenteneinfluß von in Ring A fluorierten Steroiden mit 5 α -Cholestan-, 4,4-Dimethyl-5 α -estrans- und 4,4-Dimethyl-5 α -cholestan-Grundgerüst⁸⁶ (s. Verbindungen **A** – **C**). Berücksichtigt wurden OH, OR und ein Carbonyl-O-Atom jeweils am Nachbar-C-Atom C-3 bei 2-F-Verbindungen bzw. an C-2 bei 3-F-Verbindungen, ferner der Effekt der 4,4-Dimethyl-Gruppe (4-DiMe) auf 3-F sowie der einer CH₃-Gruppe an C-10 (10-Me) auf 2-F^a (1,3-diaxiale Wechselwirkung). Als Grundwert für das aufgestellte Inkrementensystem nach Gl. (4) dienen für ein axiales bzw. äquatoriales F-Atom die δ_F -Werte des Fluorocyclohexans (Tieftemperaturspektrum, s. S. 15):

$$\delta_F = B + \Sigma A \quad (4)$$

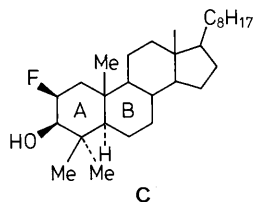
	F ^a	F ^e
Grundwerte B:	-186,0	-165,5
Inkrementen A:		
OR		
synclinal	-19	-19,5
antiperiplanar	0	—
= O	-3	-27
4-DiMe	0	-12
10-Me	8,5	—



exp. -178,5
ber. -177,5



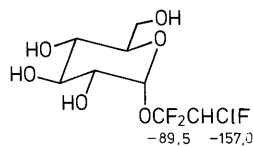
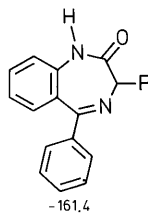
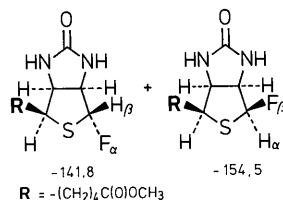
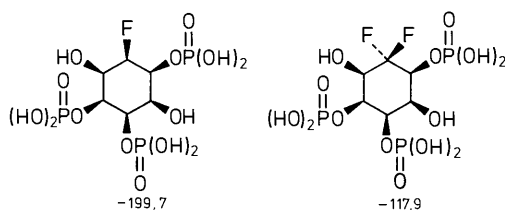
exp. -188,2
ber. -189,0



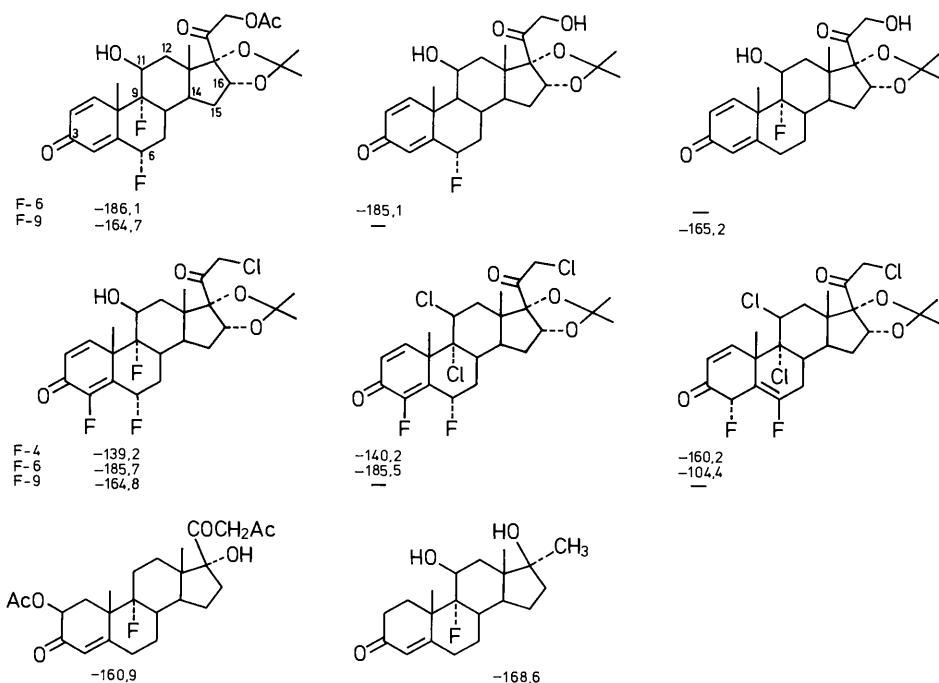
exp. -196,9
ber. -188,0

Die mit diesen Inkrementen berechneten Daten stimmen im Falle der beiden genannten Steroid-Systeme **A** und **B** gut mit den experimentellen δ_F -Werten überein; für die im Falle des 4,4-Dimethyl-5 α -cholestan-Systems **C** auftretenden Differenzen werden Abweichungen von der Sesselkonformation verantwortlich gemacht⁸⁶.

Als weitere spezielle CF-Verbindungen seien im folgenden 2-Fluor- und 2,2-Difluor-*myo*-inositol-1,4,5-triphosphat^{87a}, die beiden isomeren 6-Fluorbiotinmethylester^{87b}, 3-Fluor-5-phenylbenzodiazepinon⁸⁸ sowie das Trifluor-ethyl-glucopyranosid⁸⁹ mit ihren δ_F -Werten aufgeführt:



Besonders intensiv wurden auch Fluorcortico-steroide untersucht^{90,91}:



Halogenfluoralkane sind wegen der gegensätzlichen Tendenzen ihrer ^{19}F -chemischen Verschiebungen bereits erwähnt worden (vgl. die Daten auf S. 18); weitere δ_F -Werte sind in den Tab. 12 (Chlorfluorethane) und 13 zu finden.

Bei den Chlorfluorethanen sind sämtliche möglichen Verbindungen bekannt und ihre ^{19}F -chemischen Verschiebungen gemessen worden⁹² (Tab. 12, F,F- und F,H-Kopplungskonstanten s. Kap. 3). Anhand dieser δ_F -Werte und ausgehend von Fluorethan wurde eine mehrfache Regressionsanalyse durchgeführt, die zu Gl.(5) führt:

$$\delta_F = -205,8 + 71,2 n_F^\beta + 73,3 n_{\text{Cl}}^\beta - 7,5 n_F^\gamma \quad (5)$$

Darin bedeuten n_F^β und n_{Cl}^β die Anzahl β -ständiger F- bzw. Cl-Atome und n_F^γ die Anzahl γ -ständiger F-Atome; Cl-Atome in γ -Position zu Fluor zeigen keinen statistisch signifikanten Einfluß (man beachte, daß die Bezeichnungen β und γ hier im Einklang mit Lit.⁶³, aber im Gegensatz zu Lit.⁹² auf die Position des Substituenten relativ zum betrachteten F-Atom be-

zogen sind; s.a. Formel S. 11). Allerdings lassen die folgenden experimentellen δ_F -Werte durchaus beträchtliche γ -Effekte eines Cl-Atoms erkennen mit unterschiedlichem Vorzeichen:

	CF_3CH_3	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CFH}_2\text{CHCl}_2$	CFH_2CCl_3
δ_F	-64	-73	-208	-198
$\Delta\delta_F$		-9	+10	

Als eine der möglichen Ursachen für auch sonst auftretende Abweichungen von der Additivität werden konformative Effekte angeführt⁹².

Ein auch für lineare Halogenfluoralkane anwendbares Inkrementensystem ist bereits bei den Fluoralkanen selbst erwähnt worden⁶⁷ (s.S. 15). Zusätzlich zu den 22 Inkrementen für F-Alkane wurden für Cl, Br und I anhand von Modellverbindungen 47 weitere Parameter ermittelt, aus denen sich die ^{19}F -chemischen Verschiebungen in Verbindungen dieses Typs abschätzen lassen. Dieses System wurde auch auf lineare Fluorcarbonsäuren sowie auf verzweigte Moleküle ausgedehnt^{67b}. Die Überein-

Tab. 12 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Fluorethanen und Chlorfluorethanen⁹²

Verbindungen					
CF ₃ CH ₃ -64	CF ₂ ClCH ₃ -47	CFCI ₂ CH ₃ -46	CF ₂ HCH ₃ -110	CFHClCH ₃ -123	CFH ₂ CH ₃ -212
CF ₃ CH ₂ Cl -73	CF ₂ ClCH ₂ Cl -59	CFCI ₂ CH ₂ Cl -60	CF ₂ HCH ₂ Cl -120	CFHClCH ₂ Cl -138	CFH ₂ CH ₂ Cl -220
CF ₃ CHCl ₂ -78	CF ₂ ClCHCl ₂ -62	CFCI ₂ CHCl ₂ -61	CF ₂ HCHCl ₂ -124	CFHClCHCl ₂ -137	CFH ₂ CHCl ₂ -208
CF ₃ CCl ₃ -82	CF ₂ ClCCl ₃ -65	CFCI ₂ CCl ₃ -63	CF ₂ HCCl ₃ -122	CFHClCCl ₃ -130	CFH ₂ CCl ₃ -198
CF ₃ CF ₃ -89	CF ₂ ClCF ₃ -75 -87	CFCI ₂ CF ₃ -77 -84	CF ₂ HCF ₃ -142 -90	CFHClCF ₃ -156 -82	CFH ₂ CF ₃ -241 -78
	CF ₂ ClCF ₂ Cl -71	CFCI ₂ CF ₂ Cl -73 -68	CF ₂ HCF ₂ Cl -133 -74	CFHClCF ₂ Cl -148 -67 -70	CFH ₂ CF ₂ Cl -227 -66
		CFCI ₂ CFCI ₂ -68	CF ₂ HCFCl ₂ -127 -67	CFHClCFCI ₂ -140 -70	CFH ₂ CFCI ₂ -210 -73
			CF ₂ HCF ₂ H -138	CFHClCF ₂ H -156 -131 -132	CFH ₂ CF ₂ H -239 -130
				CFHCl CFHCl <i>rac</i> } -146 <i>meso</i> } -147	CFH ₂ CFHCl -220 -146 CFH ₂ CFH ₂ -226

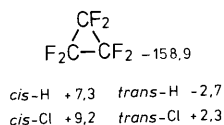
stimmung mit dem Experiment ist meist gut, doch treten trotz der hohen Zahl von Inkrementen gelegentlich Abweichungen $\Delta\delta_F^*$ um 10 ppm auf, in einem Falle sogar um -23,3 ppm^{67a} [$\Delta\delta_F^* = \delta_F(\text{exp.}) - \delta_F(\text{theor.})$]:

CHF ₂ -CF ₂ -CFHBr				
$\delta_F(\text{exp.})$	-136,7	-132,0	-160,2	
$\Delta\delta_F^*$	+ 0,1	+ 7,9	- 6,6	

CF ₃ -CCl ₂ -CF ₂ -CFCI ₂				
$\delta_F(\text{exp.})$	-74,5	-103,9	-66,4	
$\Delta\delta_F^*$	+ 2,6	- 1,8	- 0,5	

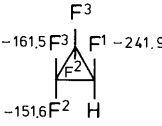
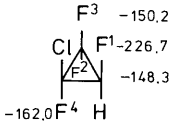
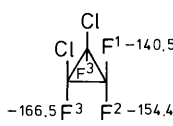
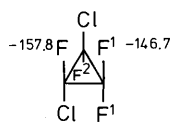
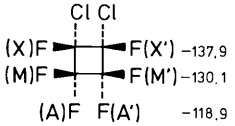
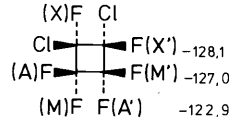
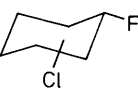
CF ₃ -CH ₂ -CHF-CH ₂ CHFCl				
$\delta_F(\text{exp.})$	-66,0	-148,5	-143,0	
$\Delta\delta_F^*$	+ 1,3	- 23,3	- 4,3	

In Fluorcyclopropanen mit H und Cl als Substituenten sind die Substituenteneffekte additiv und lassen sich durch die folgenden Inkremente beschreiben^{76b} (vgl. Tab. 13):



Ausgangsverbindung ist hier also der perfluorierte Grundkörper.

Tab. 13 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Halogenfluoralkanen^a

Verbindungen		Lit.														
CH ₂ FCHBrF -220 -154	CF ₃ CH ₂ Br -67,7															
CHClF CF ₂ Br -146,0 -63,5	CF ₃ CHFI -85 -175															
CF ₂ BrCH ₃ -73	CF ₃ CF ₂ I -85,4 -65,2															
CF ₃ CHF CH ₂ I -80 -193,0	CF ₃ CH ₂ CHFI -66 -144,8															
CH ₃ CH ₂ CHBr F -132,0	CF ₃ CH ₂ CHCl F -66 -144,8															
CCl ₂ FCHClCCl ₃ -50,1	CF ₃ CClFCClF ₂ -77 -135,0 -64,7 -65,9 (Lit. ^{82b})															
CF ₃ CF ₂ CFICF ₃ -75 -110 -147 -81 -118																
CCl ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CClF ₂ -106,0 -116,6 -66,2 -111,5																
				76b												
				93												
	<table><tr><th>Chlorfluorocyclohexan-Verbindungen</th><th>δ_F</th></tr><tr><td><i>trans</i> -1,2-</td><td>-200,7</td></tr><tr><td><i>trans</i> -1,3-</td><td>-192,0</td></tr><tr><td><i>cis</i> -1,3-</td><td>-188,7</td></tr><tr><td><i>trans</i> -1,4-</td><td>-182,7</td></tr><tr><td><i>cis</i> -1,4-</td><td>-181,2</td></tr></table>	Chlorfluorocyclohexan-Verbindungen	δ _F	<i>trans</i> -1,2-	-200,7	<i>trans</i> -1,3-	-192,0	<i>cis</i> -1,3-	-188,7	<i>trans</i> -1,4-	-182,7	<i>cis</i> -1,4-	-181,2			94
Chlorfluorocyclohexan-Verbindungen	δ _F															
<i>trans</i> -1,2-	-200,7															
<i>trans</i> -1,3-	-192,0															
<i>cis</i> -1,3-	-188,7															
<i>trans</i> -1,4-	-182,7															
<i>cis</i> -1,4-	-181,2															
CF ₃ CIFCF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CHF ₂ -148,9 -123,1 -124,8 -139,1 -74,7 -108,7 -123,5 -131,3				67												

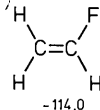
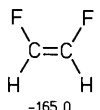
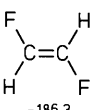
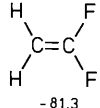
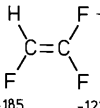
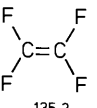
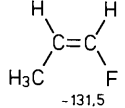
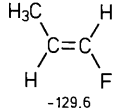
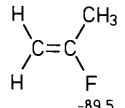
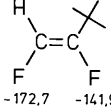
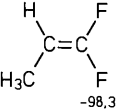
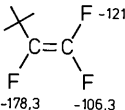
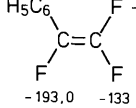
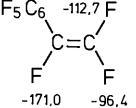
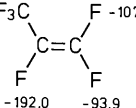
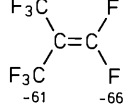
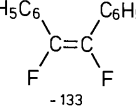
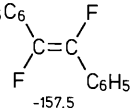
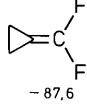
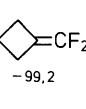
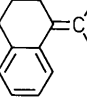
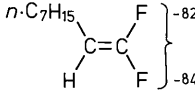
^a Lit. 1-4, soweit nicht anders angegeben

2.4.4 Fluoralkene

Der ^{19}F -NMR-Verschiebungsbereich von Fluorolefinen von ca. -200 bis -80 ppm wird weitgehend durch die δ_{F} -Werte des *trans*-Difluorethylens mit hoher sowie des 1,1-Difluorethylens mit geringer Abschirmung der F-Atome beschrieben (Tab. 14); bei substituierten Fluoralkenen erweitert sich dieser Bereich

nur geringfügig auf der Tieffeldseite (s.u.). Damit ergibt sich eine Überlappung mit dem Verschiebungsbereich von ^{19}F -Atomen in aromatischen Systemen sowie auch mit dem aliphatischen CF_2 -Gruppen; Zuordnungen allein aufgrund der ^{19}F -chemischen Verschiebungen sind also nicht eindeutig.

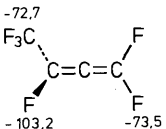
Tab. 14 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Fluorolefinen^a

Verbindungen		Lit.
		
-114,0	-165,0	-186,3
		
-81,3	-185 -127	-135,2
		
-131,5	-129,6	-89,5
		
-172,7 -141,9	-98,3	-178,3 -106,3
		
-193,0 -133	-171,0 -96,4	-192,0 -93,9
		
-61 -66	-133	-157,5
		
-87,6	-99,2	-88,8 -88,4
		
-82 -84		

Tab. 14 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
$ \begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C}=\text{C}-\text{F} \\ \begin{array}{ccccccc} -83,7 & -129,0 & -127,0 & -120,5 & & & \text{F} -108,1 \\ & & & & \text{F} & & \\ & & & & -193,4 & & -91,7 \end{array} \end{array} $	101
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -159,1 \\ \\ \text{CF}_3 -68,5 \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{C}_3\text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CF}_3 -65,8 \\ \\ \text{F} -142,4 \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -68,4 \text{ F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -155,6 \\ \\ \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \begin{array}{cc} -117,9 & -80,0 \\ -126,8 & \end{array} \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -64,6 \text{ F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \begin{array}{cc} -125,5 & -80,0 \\ -115,4 & \end{array} \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -68,3 \text{ F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -155,3 \\ \\ \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \begin{array}{cc} -123,2 & -80,2 \\ -156,5 & -117,3 \\ & -124,9 \end{array} \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -66,3 \text{ F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \begin{array}{cc} -124,1 & -81,9 \\ -116,9 & -127,1 \end{array} \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CF}_2 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -154,3 \\ \\ \text{CF}_2\text{CF}_3 \\ -120,3 \quad -83,8 \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CF}_2 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \begin{array}{cc} -116,7 & -82,9 \\ -135,0 & \end{array} \end{array} \end{array} $	98
$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array} $	2
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -154,8 \text{ F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -162,2 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	2
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	2, 95
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} -93,9 \text{ F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	2, 95
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	2, 95
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array} $	96 b
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	96 b
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} -158,0 \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array} $	96 c, 96 a. 97 a
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	96 c, 96 a. 97 a
$ \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array} \end{array} $	96 c, 96 a. 97 a

Tab. 14 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
	97 b, 97 c

^a Lit.¹, soweit nicht anders angegeben

Monofluorethylen selbst weist mit $\delta_{\text{F}} = -114,0$ praktisch den gleichen Wert wie Monofluorbenzol auf ($-113,1$ ppm). Bei Alkyl-Substitution in *cis*- oder *trans*-Position zum F ist eine Hochfeldverschiebung und bei einer in geminaler Position eine Verschiebung zu tieferem Feld typisch. Die gleiche Beobachtung ist bei Einführung eines zweiten F-Atoms zu machen, wobei die *trans*-Verbindung bei noch höherem Feld ($-186,3$) als das *cis*-Isomere absorbiert ($-165,0$). Dieser Tendenz entsprechende Verhältnisse liegen auch beim Trifluorethylen und seinen Derivaten vor, in denen das zum Substituenten *geminal*-ständige F-Atom jeweils den bei weitem niedrigsten δ_{F} -Wert aufweist. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten auch bei den Fluorbutadienen^{2,95}.

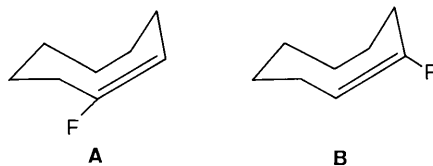
Von den Perfluor-2-alkenen liegen die Daten der *cis*- und *trans*-Isomeren vor, wobei die Konfiguration teils über die $^3J(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen, teils durch IR- und Ramanspektroskopie ermittelt wurde⁹⁸. Man beobachtet eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale der Olefin-F-Atome von ca. 23 ppm gegenüber denen im *trans*- bzw. *cis*-Difluorethylen, die Relation $\delta_{\text{F}}(\text{trans}) > \delta_{\text{F}}(\text{cis})$ bleibt also erhalten⁹⁸; die in Lit.⁹⁹ aufgeführten δ_{F} -Werte sind jeweils die der *trans*-Verbindung, nicht die des *cis*-Isomeren, wie dort angegeben.

Z/E-Isomere weisen nicht immer deutlich unterschiedliche ^{19}F -chemische Verschiebungen auf; stereochemische Zuordnungen lassen

sich, wie erwähnt, vorteilhaft auch anhand von Kopplungen treffen (s. Abschn. 3).

Als Beispiel für das in Bd. 1, Kap. 2 vorgestellte homonukleare COSY-Experiment ist in Abb. 8 das 2D- ^{19}F , ^{19}F -COSY-Spektrum gezeigt, mit dessen Hilfe die Strukturaufklärung des hexafluorierten Tetrazyklus vorgenommen wurde^{100a}.

Von den perfluorierten Cycloolefinen fallen insbesondere die Dreiring- sowie auch die Vierringverbindung durch ihre Tieffeldverschiebungen gegenüber den entsprechenden fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen auf^{77,102a} (Tab. 15). 1-Fluorcycloocten zeigt bei Raumtemperatur eine ^{19}F -NMR-Linie bei $-99,1$ ppm, die sich beim Abkühlen unter 143 K in zwei Signale ($-95,4$ und $-102,0$ ppm) aufspaltet; sie werden den beiden Konformeren **A** und **B** zugeschrieben^{102b}.



Wenn funktionelle Gruppen und die übrigen Halogen-Atome als Substituenten hinzu kommen, resultiert eine Ausweitung des für Fluoralkene typischen Verschiebungsbereichs um ca. 30 ppm in Richtung niedrigerer Feldstärke (Tab. 16 und 17).

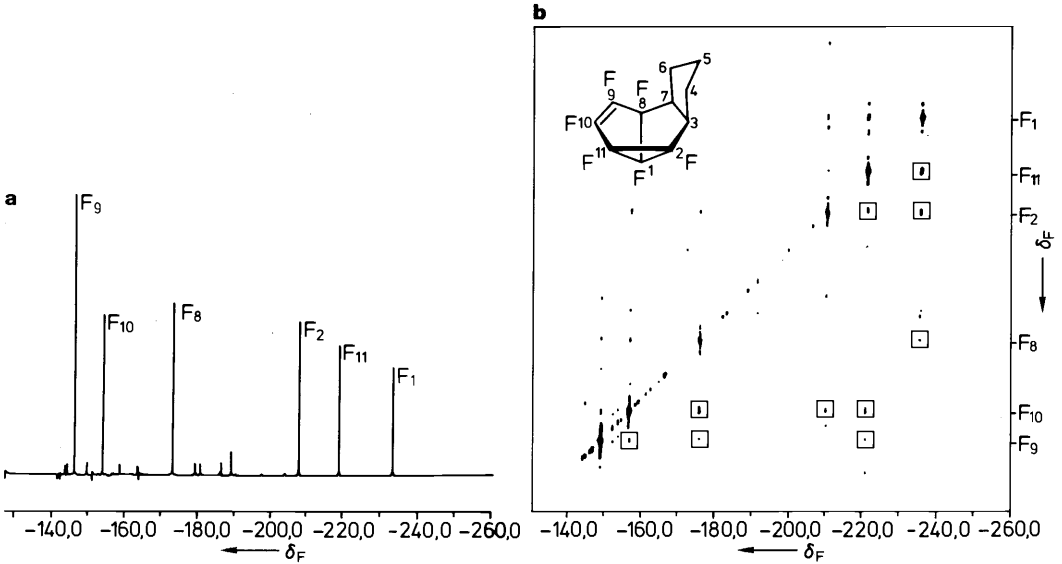


Abb. 8 **a** ¹⁹F-NMR Spektrum, **b** phasenempfindliches ¹⁹F, ¹⁹F-COSY-Spektrum der tetrazyklischen Hexafluor-Verbindung^{100a} (375,6 MHz; δ_F-Werte s. Tab. 15)

Tab. 15 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Perfluorocycloalkenen

Verbindungen				Lit.
 -145,1 (Lit. ^{102a}) F ₂ -96,7	 -130,4 F ₂ F ₂ -120,3	 -150,2 a F ₂ b F ₂ a -117,8 b -130,2	 -151,8 a F ₂ b F ₂ a -119,0 b -133,8	102 a, 77
 -139,7 F ₂ (Lit. ¹⁰⁴) a -172,9 -156,7	 -126 F ₂ F ₂ -163 -154	 -114		
 -87,5 -145,9 -148,4 -150,4	 -99,5	 -123,5		104, 2
				105 b, 4

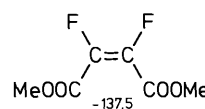
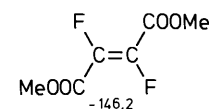
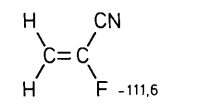
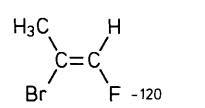
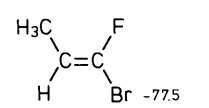
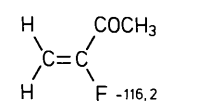
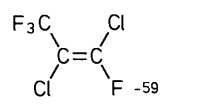
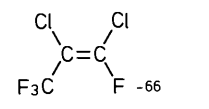
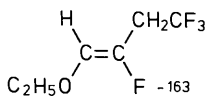
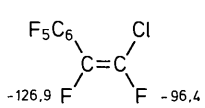
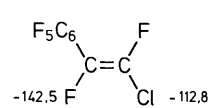
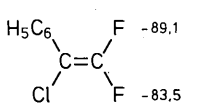
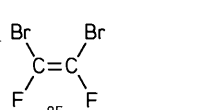
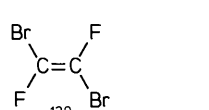
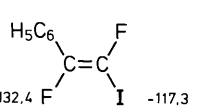
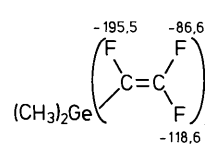
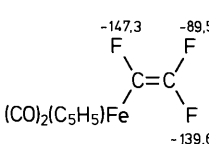
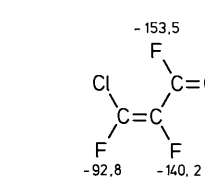
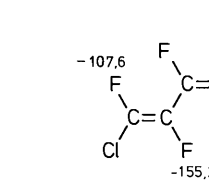
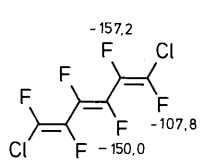
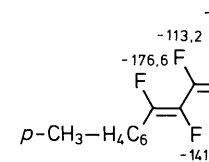
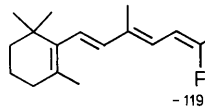
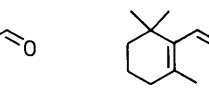
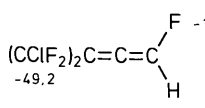
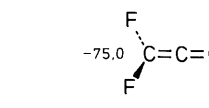
Forts. Tab. 15 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Perfluorocycloalkenen

Verbindungen	Lit.
	100 a, 2, 4
	105 b
	2, 106, 4
	78 a, 78 b

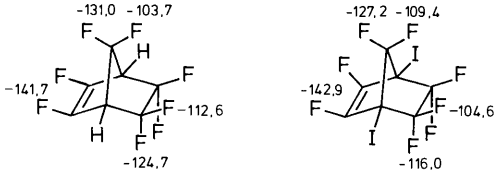
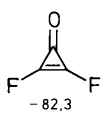
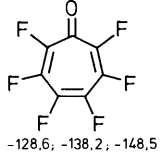
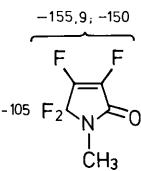
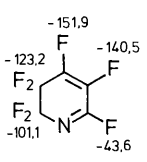
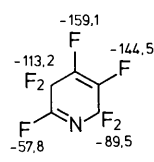
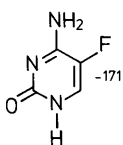
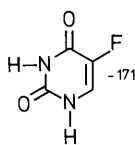
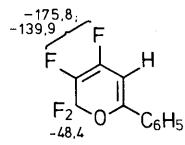
Tab. 16 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Chlorfluorethylenen^{92, 103a}

Verbindungen	

Tab. 17 ¹⁹F-chemische Verschiebungen substituierter Fluorolefine^a

Verbindungen		Lit.
		
		
		
		
		
		
		107 a
		
		107 b
		96 c, 97 b

Forts. Tab. 17 ^{19}F -chemische Verschiebungen substituierter Fluorolefine^a

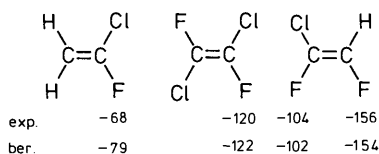
Verbindungen	Lit.
	106
 	105 c, 105 b
  	
  	165 a, 4

^a Lit. 1–4, soweit nicht anders angegeben

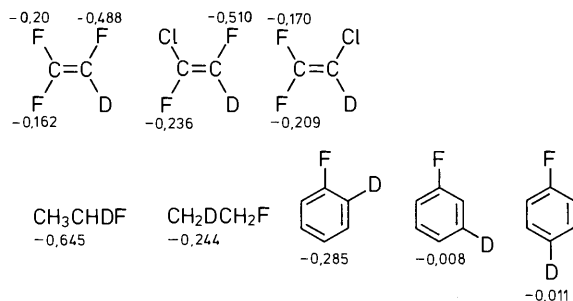
Von den Chlorfluorethylenen sind die ^{19}F -chemischen Verschiebungen sämtlicher möglichen Verbindungen in Tab. 16 zusammengestellt⁹². Analog wie im Falle der Chlorfluorethane wurden die Substituenteneinflüsse mit Fluorethylen als Bezugsverbindung analysiert, wobei als Parameter die Verschiebungseffekte eines Cl- bzw. F-Atoms in β -, γ (*cis*)- und γ (*trans*)-Position zum betrachteten F-Atom herangezogen wurden. Die mehrfache Regressionsanalyse ergab, daß von diesen sechs Parametern zwei, nämlich der Einfluß eines γ (*cis*)- sowie eines γ (*trans*)-ständigen Cl-Atoms, keinen statistisch signifikanten Beitrag liefern. Für das Inkrementensystem nach Gl.(4) (s. S. 25) wurde der Grundwert B zu $-131,4$ ppm bestimmt und für die verbleibenden vier Inkremente die folgenden Werte erhalten:

$$\begin{aligned}
 A_{\beta}(\text{F}) &= +49,4 & A_{\gamma}(\text{F}^{cis}) &= -22,8 \\
 A_{\gamma}(\text{F}^{tr}) &= -43,2 & A_{\beta}(\text{Cl}) &= +52,1.
 \end{aligned}$$

Mit diesem Ansatz lassen sich die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Chlorfluorethylene beschreiben, jedoch machen die große Differenz zwischen dem ermittelten B-Wert ($-131,4$; s.o.) und dem gemessenen δ_{F} -Wert des Fluorethylens (-113 ppm) sowie die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten ^{19}F -chemischen Verschiebungen deutlich, daß keine einfache Additivität der Substituenteneffekte besteht:

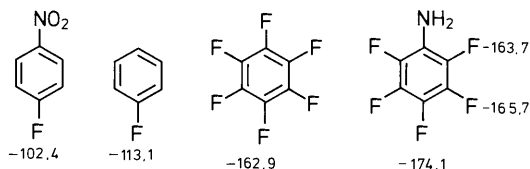


Deuterium-Isotopeneffekte Δ auf δ_F wurden bei Chlorfluorethylen intensiver untersucht; es wurde festgestellt, daß $^2\Delta > ^3\Delta$ gilt und für $^2\Delta$ sowie $^3\Delta$ eine Korrelation mit den Spin-Spin-Kopplungen $^2J(F,H)$ und $^3J(F,H)$ besteht^{103a} (Δ in ppm, ein negatives Vorzeichen entspricht erhöhter Abschirmung). Zum Vergleich seien hier auch Daten für Deuteriofluorethane^{103a} und -benzole^{103b} genannt:



2.4.5 Fluoraromaten

Carbozyklische F-Aromaten weisen ^{19}F -NMR-Signale meist zwischen -165 und -105 ppm auf, wobei dieser Bereich bei Substitution nur wenig nach beiden Richtungen ausgedehnt wird:



Nur in spezielleren Fällen wie z. B. bei fluorierten Carbokationen und Carbanionen treten erwartungsgemäß auch signifikant höhere bzw. niedrigere δ_F -Werte auf (s. Annulene S. 38 sowie Abschn. 2.4.7).

Fluorbenzol absorbiert bei $\delta_F = -113,1$ und weist damit die gleiche Abschirmung wie Fluorethylen mit $\delta_F = -114$ auf. In Polyfluorbenzolen beobachtet man gegenüber Monofluorbenzol erhebliche Hochfeldverschiebungen, wenn zwei F-Atome direkt benachbart sind wie im *ortho*-Difluorbenzol oder, in noch stärkerem Ausmaß, wenn ein F-Atom von zwei weiteren flankiert ist (Tab. 18); die Effekte bei F-Substitution sind weitgehend additiv (s. S. 40).

In polyzyklischen benzoiden Monofluor-Aromaten hängt der δ_F -Wert von der Position des F-Atoms im Molekül ab, wobei im Falle des 2-F-Naphthalins der des Fluorbenzols beobachtet wird, während für das 1-Fluor-Isomere eine Hochfeldverschiebung von ca. -9 ppm typisch ist. F-Atome in entsprechenden Positionen tri- und tetrazyklischer Monofluor-Aromaten zeigen ebenfalls ^{19}F -chemische Verschiebungen um -123 bzw. -114 ppm, während für ein *bay*-F-Atom wie im 4-F-Phenanthren oder im 1-F-Triphenylen (s. Tab. 18) Tiefeldverschiebungen auftreten, ähnlich denen der entsprechenden Protonen in den Kohlenwasserstoffen. Läßt man F-Atome in derartigen sterisch beanspruchten Positionen außer Betracht, besteht bei Monofluor-Aromaten ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\delta_F$ (gegenüber C₆H₅F) und den Atom-Atom-Polarisierbarkeiten π_{rr} für das entsprechende C-Atom im Kohlenwasserstoff¹¹³. Für Perfluornaphthalin im festen Zustand wurden mit CRAMPS (s. Abschn. 2.2 sowie Bd. 1, Kap. 2) vier verschiedene ^{19}F -NMR-Signale erhalten¹¹¹.

Die bislang untersuchten perfluorierten benzoiden Aromaten zeigen entsprechend den Beobachtungen bei den Polyfluorbenzolen starke Hochfeldverschiebungen gegenüber den Monofluor-Verbindungen, und auch hier weisen *bay*-F-Atome die geringste Abschirmung auf^{108,112b} (s. Tab. 18).



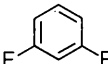
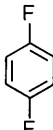
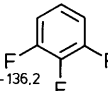
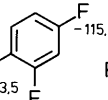
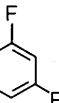
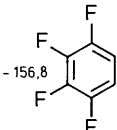
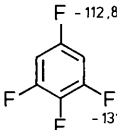
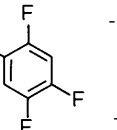
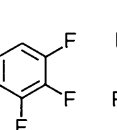
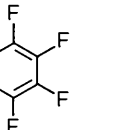

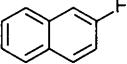
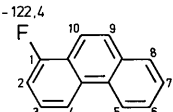
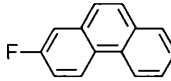
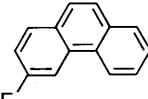
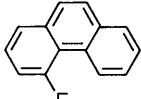
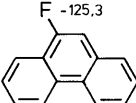
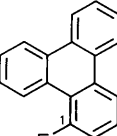
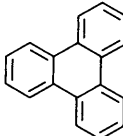
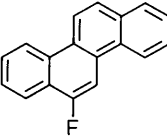
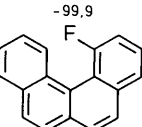
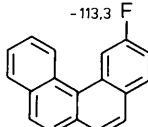
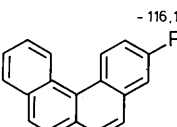
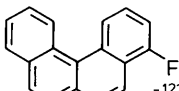
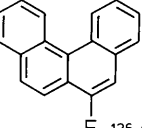
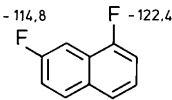
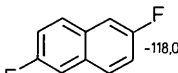
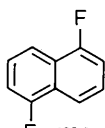
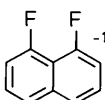
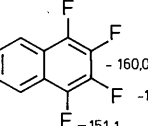
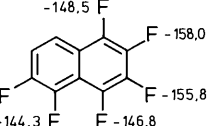
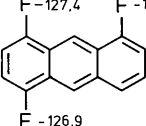
Für die perfluorierten $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme in Abb. 9 ist, ähnlich wie in der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, eine lineare Abhängigkeit der ^{19}F -chemischen Verschiebung von der Elektronendichte zu verzeichnen, die aus ab-initio-Rechnungen ermittelt wurde. Die Korrelation ist dabei etwas besser, wenn statt der π -Elektronendichten die mit einer 3–21G-Basis berechneten Gesamtelektronendichten am Fluor herangezogen werden. Als Steigung resultiert ein Wert von 850 ppm pro Elektron¹¹⁴.

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen monosubstituierter Fluorbenzole zeigen eine starke Variation, die bei *ortho*-Substitution besonders groß ist¹¹⁵. In Tab. 19 sind die in Dimethylsulfid gemessenen Daten aufgeführt, das ein geeignetes Lösungsmittel auch für polysubstituierte Verbindungen darstellt. Die genannten *ortho*-Substituenten-Effekte lassen sich im Gegensatz zu den Effekten *meta*- und *para*-stän-

Tab. 18 ^{19}F -chemische Verschiebungen aromatischer Fluorkohlenwasserstoffe^a

Verbindungen

Lit.

						
-113,1	-139,0	-110,1	-119,9	-136,2 -163,0	-115,5 -143,5 -134,0	-107,6
						
-156,8 -139,8	-112,8 -131,2 -165,8	-139,8	-139,1 -162,6 -154,0	-162,9		
						
-123,5	-114,8	-122,4	-115,2			
						
-113,5	-109,9	-125,3				
						
-108,4	-114,2	-125,3				
						
-99,9	-113,3	-116,1	-122,9			108
						
-126,4	-114,8	-122,4	-118,0	-120,9	-115,8	108, 3
						
-160,0 -151,1	-148,5 -137,2 -144,3 -146,8	-127,4 -122,3 -126,9				110 b, 110 a, 109

Tab. 18 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
<p> ^{19}F-NMR chemical shifts (ppm): 1,2,3,4-tetrafluorobenzene: -157,3, -158,1, -145,8, -148,8, -116,8 1,2,3,5-tetrafluorobenzene: -156,7, -144,9, -116,4, -133,9, -146,2, -149,9 1,2,3,6-tetrafluorobenzene: -154,5, -145,5 </p>	110b, 110a
<p> ^{19}F-NMR chemical shifts (ppm): 1,2,3,4,5,6-hexafluorobenzene: -155,8, -137,1, -146,7 1,2,3,4,5,6-hexafluorobenzene: -145,9, -152,9, -154,8, -130,0, -133,3, -144,8 </p>	112a, 112b

^a Lit.¹⁻³, soweit nicht anders angegeben

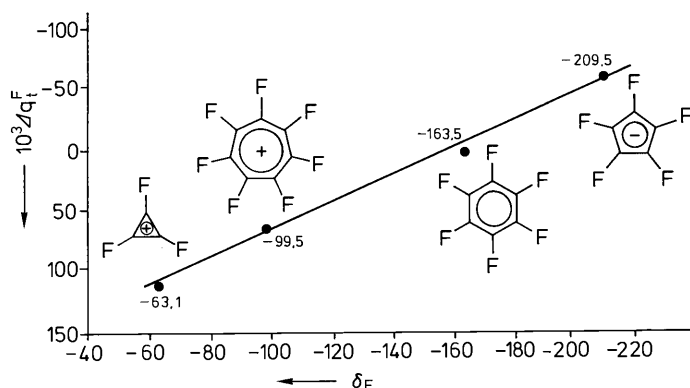


Abb. 9 Korrelation der ^{19}F -chemischen Verschiebung in Perfluorannulenen mit der Änderung der Gesamtelektronendichte an den Fluoratomen¹¹⁴

diger Substituenten nicht mit der elektronischen Struktur der Verbindungen in Zusammenhang bringen. Im Falle der *para*-Substitution erkennt man eine Hochfeldverschiebung bei Anwesenheit elektronengebender Reste wie NH_2 oder OH , während für elektronenziehende Gruppen wie NO_2 oder F entsprechend dem Mesomeriemodell der umgekehrte Einfluß zu verzeichnen ist, in völliger Analogie zu den Befunden der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie an monosubstituierten Benzolen. Qualitativ drückt sich darin die unterschiedliche π -Ladungsdichte aus, wie sie sich auch aus CNDO/2- und ab-initio-Rechnungen er-

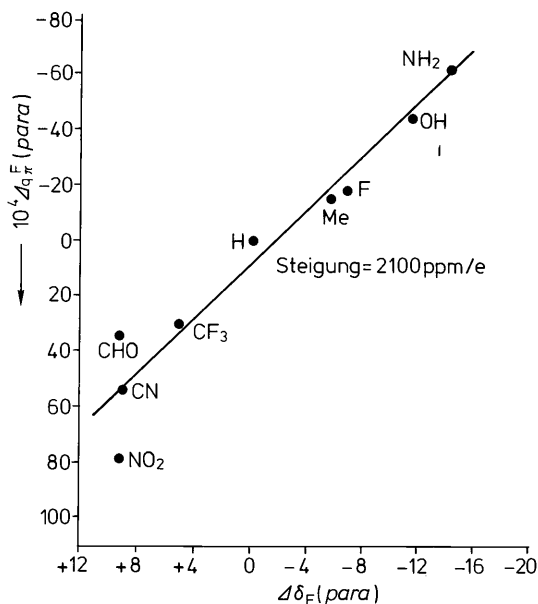
gibt¹¹⁶. Die Auftragung von $\Delta q_{\text{F}}^{\text{F}}(\text{para})$ gegen $\Delta \delta_{\text{F}}(\text{para})$ ergibt in etwa eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung von 2100 ppm/Elektron (Abb. 10); diese ist somit um ca. den Faktor 10 größer als im Falle der ^{13}C -NMR-Substituenteneffekte $\Delta \delta_{\text{C}}(\text{para})$.

Ferner existiert eine sehr gute Korrelation zwischen den Substituentenkonstanten $\Delta \delta_{\text{F}}(\text{para})$ und $\Delta \delta_{\text{C}}(\text{para})$, die beide die gleiche Größenordnung aufweisen¹¹⁶.

Die Analyse der in CCl_4 gemessenen *meta*- und *para*-Substituenteneffekte als Funktion der Hammettschen Substituentenparameter σ_1

Tab. 19 ^{19}F -chemische Verschiebungen δ_{F} und Substituenteneffekte $\Delta\delta_{\text{F}}$ *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierter Monofluorbenzole¹¹⁵ (Lösungsmittel DMSO- d_6)

R	$\delta_{\text{F}}(\text{ortho})$	$\delta_{\text{F}}(\text{meta})$	$\delta_{\text{F}}(\text{para})$	$\Delta\delta_{\text{F}}(\text{ortho})$	$\Delta\delta_{\text{F}}(\text{meta})$	$\Delta\delta_{\text{F}}(\text{para})$
H	-112,6	-112,6	-112,6	0	0	0
CH ₃	-117,3	-113,7	-118,0	- 4,7	-1,1	- 5,3
CF ₃	-115,4	-110,3	-106,8	- 2,8	+2,3	+ 5,8
CN	-107,9	-110,0	-102,8	+ 4,7	+2,6	+ 9,8
CHO	-120,7	-111,6	-103,2	- 8,1	+1,0	+ 9,4
COCH ₃	-110,0	-112,0	-105,9	+ 2,6	+0,6	+ 6,7
COOH	-110,1	-112,2	-106,5	+ 2,5	+0,4	+ 6,1
CONH ₂	-113,3	-112,6	-109,2	- 0,7	+0,1	+ 3,4
COC ₂ H ₅	-109,5	-113,6	-101,8	+ 4,3	+0,2	+12,0
NH ₂	-134,9	-113,5	-129,4	-22,2	-0,9	-16,8
NHCOCH ₃	-124,6	-111,8	-119,4	-12,0	+0,8	- 6,8
NO ₂	-119,0	-109,5	-102,4	- 6,4	+3,1	+10,2
OH	-136,3	-112,1	-125,0	-23,7	+0,5	-12,4
OCH ₃	-135,3	-111,4	-124,0	-22,7	+1,3	-11,4
F	-138,8	-109,5	-118,8	-26,1	+3,1	- 6,2
Cl	-115,9	-110,3	-115,2	- 3,2	+3,5	- 2,6
Br	-107,7	-110,0	-114,7	+ 4,9	+2,6	- 2,1
I	-106,2	-110,3	-114,2	+ 6,4	+2,3	- 1,5

**Abb. 10** Korrelation der ^{19}F -chemischen Verschiebungseffekte mit den π -Elektronendichteänderungen am *para*-Fluoratom in *para*-substituierten Fluorbenzolen¹¹⁶ (bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$)

und $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ (DSP-Analyse) führt zu den Gl.(6) und (7):

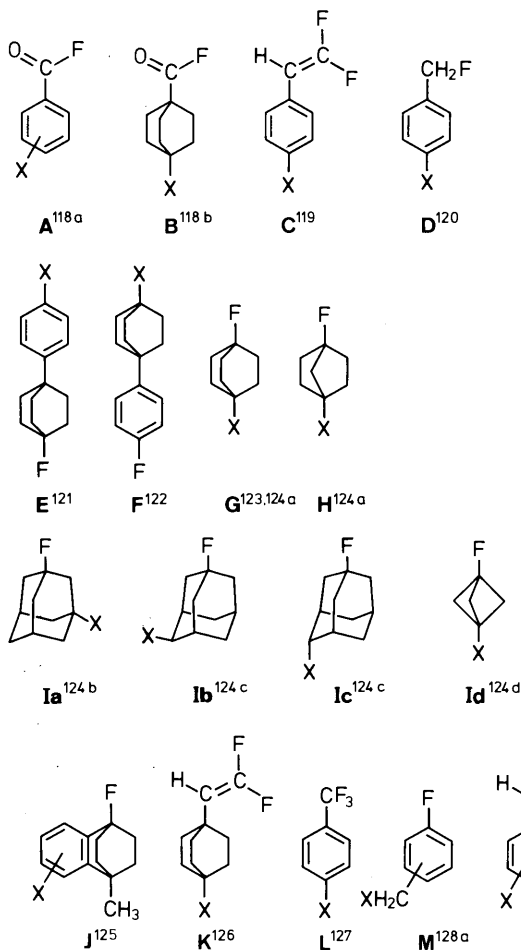
$$\Delta\delta_{\text{F}}(\text{meta}) = 5,26 \sigma_{\text{I}} + 0,81 \sigma_{\text{R}}^{\circ} \quad (6)$$

$$\Delta\delta_{\text{F}}(\text{para}) = 7,02 \sigma_{\text{I}} + 30,55 \sigma_{\text{R}}^{\circ} \quad (7)$$

Somit dominiert in *meta*-substituierten Fluorbenzolen der induktive Effekt und in *para*-substituierten der Resonanzeffekt der Substituenten¹¹⁶.

Zum besseren Verständnis der Faktoren, die für die Weiterleitung von Substituenteneffekten verantwortlich sind, wurde eine Vielzahl weiterer Untersuchungen durchgeführt¹¹⁷, z. B. um die unterschiedlichen Anteile des induktiven Effekts bei *meta*- und *para*-Substitution zu deuten. Als Ursache dafür werden zwei Mechanismen diskutiert, der direkte Feldefekt sowie der π -induktive Effekt.

In diese Untersuchungen wurden Verbindungen mit Fluor in den verschiedensten Bindungszuständen einbezogen, außer Benzol z. B. auch Fluorolefine, Benzoylfluoride, Trifluormethyl-Verbindungen usw., von denen im folgenden eine Auswahl aufgeführt ist:



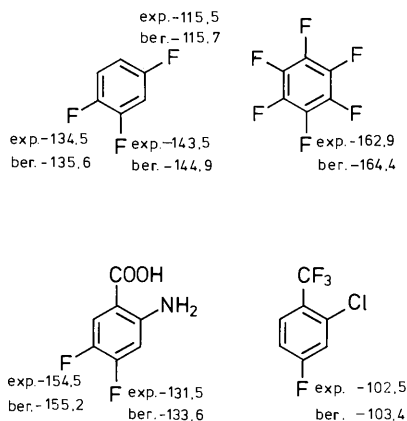
Generell nehmen die Verschiebungseffekte bei größer werdender Anzahl der π -Bindungen ab; sie sind z. B. in den *para*-substituierten Benzoylfluoriden (**A**) oder β,β -Difluorstyrolen (**C**) kleiner als in den Fluorbenzolen. Zum Studium der Weiterleitung des Einflusses polarer Substituenten wurden ferner die Systeme **G** und **H** ausgewählt, in denen Resonanzeffekte nicht auftreten können. Während in **H** z. B. für NO_2 ein $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Wert von +7,9 ppm beobachtet wird, also eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit steigendem σ_1 einhergeht, ist im System **G** für diesen stark polaren Substituenten eine Hochfeldverschiebung von -8,4 ppm zu verzeichnen (inverser Substituenteneffekt, vgl. auch **D**); sie werden auf substituentenbedingte Störungen der σ -Orbitale des Fluors zurückgeführt^{121,123}. Auch für das Adaman-

tan-System **Ia** sind wie in **G** Hochfeldverschiebungen typisch^{124b} (vgl. Abschn. 2.4.3).

Bei einem anderen Ansatz werden die ^{19}F -chemischen Verschiebungen substituiertes Fluorbenzole als Funktion von CNDO/2-Ladungsdichten am F-Atom selbst (q_{F}) sowie am benachbarten C-Atom (q_{C}) beschrieben (Gl.8), wobei diese einfache Beziehung ohne Berücksichtigung des paramagnetischen Beitrags σ^{para} sogar eine bessere Korrelation als bei Einbeziehung von σ^{para} aufweist¹²⁹:

$$\delta_{\text{F}} = 3723,6 - 376,6 q_{\text{F}} - 257,1 q_{\text{C}} \quad (8)$$

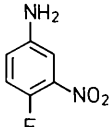
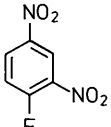
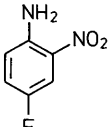
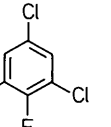
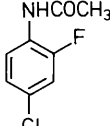
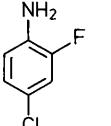
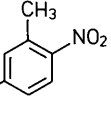
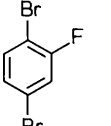
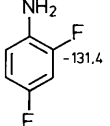
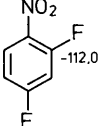
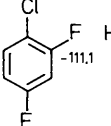
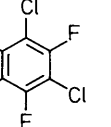
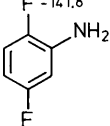
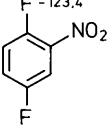
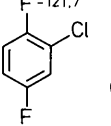
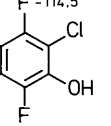
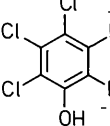
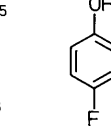
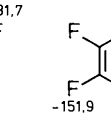
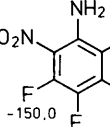
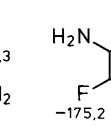
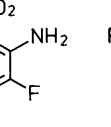
In Tab. 20 sind die ^{19}F -chemischen Verschiebungen verschiedener mehrfach substituierter Fluorbenzole zusammengestellt; häufig lassen sich die Daten zumindest qualitativ auf der Grundlage der Additivität der Substituenteneffekte $\Delta\delta_{\text{F}}$ der monosubstituierten Fluorbenzole (s. Tab. 19) deuten¹¹⁵; als Beispiele seien die Daten von Polyfluorbenzolen und substituierten Fluorbenzolen angeführt:



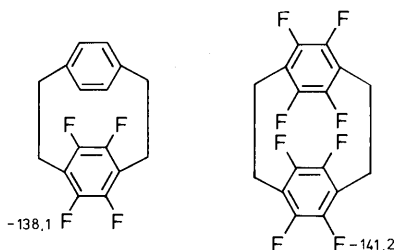
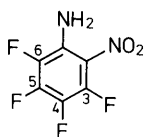
Beim Vorliegen von Polyfluorbenzolen könnte es sinnvoller erscheinen, vom Hexafluorbenzol als Bezugsverbindung auszugehen und die in Pentafluorphenyl-Derivaten $\text{C}_6\text{F}_5\text{R}$ (Tab. 21) gegenüber C_6F_6 mit $\delta_{\text{F}} = -162,9$ zu beobachtenden Verschiebungseffekte $\Delta\delta'_{\text{F}} = \delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_5\text{R}) - \delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_6)$ heranzuziehen¹³⁰.

Als Beispiel für eine derartige Inkrementrechnung unter der Annahme der Additivität der $\Delta\delta'_{\text{F}}$ -Werte sind die Daten des Tetrafluor-2-nitroanilins aufgeführt und dem Ergebnis einer Abschätzung der δ_{F} -Werte nach Tab. 19,

Tab. 20 ^{19}F -chemische Verschiebungen substituierter Fluorbenzole^{1, 115}

 - 134,8	 - 107,7	 - 127,5	 - 112,6
 - 121,6	 - 131,7	 - 104,9	 - 104,5
 - 131,4 - 124,6	 - 112,0 - 98,2	 - 111,1 - 111,1	 - 112,6
 - 141,8 - 118,9	 - 123,4 - 115,1	 - 121,7 - 117,0	 - 114,5 - 135,9
 - 131,5 - 154,8	 - 131,7 - 122,7	 - 151,9 - 139,1	
 - 162,3 - 150,0 - 173,1	 - 175,2 - 151,4	 - 118,0 - 136,0 - 126,1 - 162,5	

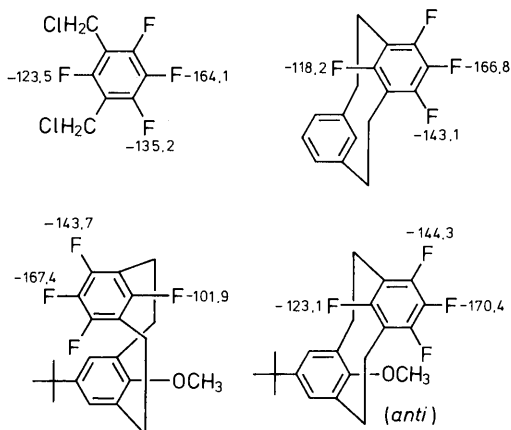
also mit Fluorbenzol als Startverbindung, gegenübergestellt:



	$\delta_F^{\text{exp.}}$	$\delta_F^{\text{ber.}}$ (nach Tab. 21)	$\delta_F^{\text{ber.}}$ (nach Tab. 19)
F-3	-150,0	-151,6 (-162,9+14,1-2,8)	-149,1
F-4	-178,9	-172,3 (-162,9+1,8-11,2)	-175,4
F-5	-153,2	-152,9 (-162,9+12,8-2,8)	-148,4
F-6	-162,7	-161,8 (-162,9-0,7+1,8)	-160,9


Danach ist also mit C_6F_6 als Ausgangsverbindung keine signifikant bessere Abschätzung zu erzielen.

Die folgenden Daten von fluorierten Cyclophanen zeigen, daß beim Übergang von Tetra- zu Octafluor-Verbindungen kleine Änderungen der δ_F -Werte meßbar sind^{131,132}; sehr groß dagegen ist im Falle des fluorierten *tert*-Butylmethoxy-metacyclophans der Unterschied der δ_F -Werte des jeweils von den Brücken flankierten F-Atoms in den beiden Konformeren; die Zuordnung wurde anhand des δ_H -Wertes der OCH_3 -Gruppe getroffen, der für das *anti*-Konformere infolge des Ringstromeffekts kleiner ist¹³¹.



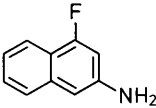
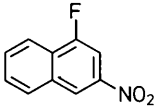
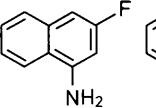
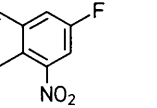
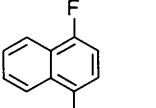
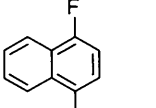
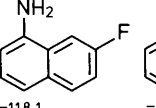
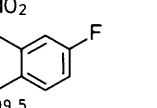
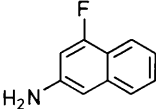
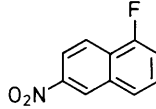
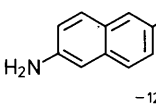
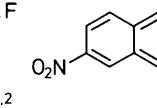
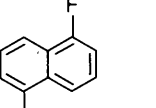
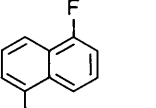
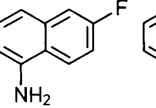
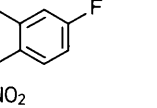
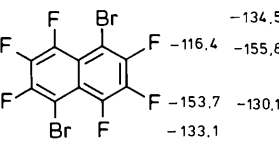
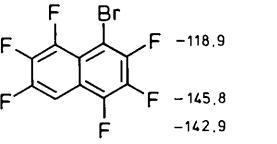
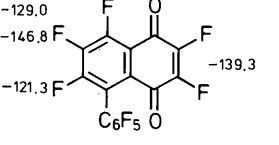
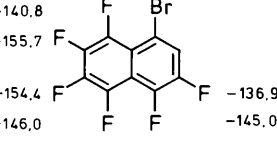
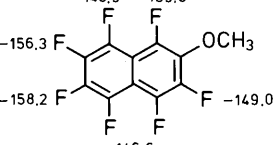
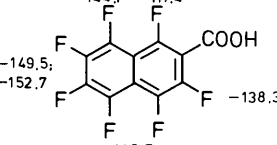
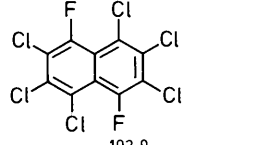
Wie bei monosubstituierten Fluorbenzolen lassen sich die Substituenteneffekte in Monofluornaphthalinen qualitativ auf der Grundlage des Mesomeriemodells deuten, wie auch die signifikanten Verschiebungen bei Anwesenheit eines Substituenten am Nachbarring zeigen. Als Beispiele sind in Tab. 22 die Daten von Monofluornaphthalinen mit NH_2 bzw. NO_2 als Substituenten zu finden, deren abschirmender bzw. entschirmender Einfluß auf die entsprechenden Positionen besonders groß ist. Auszunehmen von dieser Betrachtung sind wie bei Fluorbenzolen *ortho*-Substituenteneffekte sowie fernerhin die Wechselwirkungen mit *peri*-ständigen Substituenten, da auf die

Tab. 21 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Pentafluorbenzolen¹³⁰

			
R	$\delta_{F-2/F-6}$	$\delta_{F-3/F-5}$	δ_{F-4}
F	-162,9	-162,9	-162,9
H	-139,1	-162,6	-154,0
CH ₃	-144,0	-164,3	-159,3
CN	-132,5	-159,2	-143,5
CF ₃	-140,0	-160,6	-147,9
NH ₂	-163,6	-165,7	-174,1
NO ₂	-148,8	-161,1	-150,1
OH	-166,3	-167,8	-173,1
OCH ₃	-158,5	-164,9	164,0
Cl	-140,9	-161,1	-150,1
Br	-132,7	-160,9	-154,9
I	-119,3	-159,9	-152,8

Tab. 22 ^{19}F -chemische Verschiebungen substituierter polyzyklischer Fluoraromaten^a

Lit.

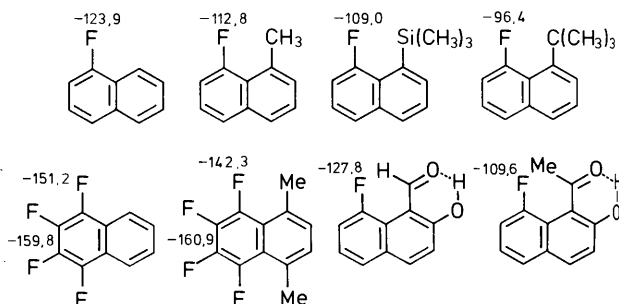
			
-126,0	-120,3	-115,8	-115,5
			
-140,1	-112,4	-118,1	-109,5
			
-126,3	-123,1	-123,2	-109,7
			
-121,9	-119,5	-118,8	-114,7
		133	
-134,5 -116,4 -155,8 -153,7 -130,1 -133,1	-118,9 -145,8 -142,9		
		133, 110b	
-129,0 -146,8 -121,3 C ₆ F ₅ O	-140,8 -155,7 -154,4 -146,0	-136,9 -145,0	
			110, 134
-145,9 -139,5 -156,3 -158,2 -149,0 -146,6	-144,1 -117,4 -149,5; -152,7 -146,7; -149,5	-138,3	

Tab. 22 (Fortsetzung)

	Lit.
	109
	111

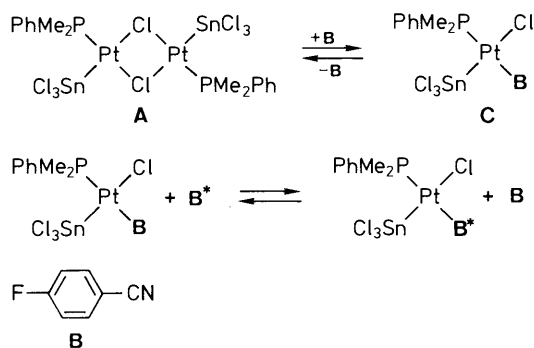
^a Lit.^{1,3}, soweit nicht anders vermerkt

^{19}F -chemischen Verschiebungen nicht nur der mesomere und der induktive Effekt, sondern auch andere wie der Feld- und der Van-der-Waals-Effekt von Einfluß sind^{135a}. Nach neueren theoretischen Rechnungen, die Nachbarschaftseffekte erfassen können (vgl. auch Through-space-Kopplungen in 3.2.4 und 3.8.3), bewirkt die Wechselwirkung zwischen Fluor und einer *peri*-ständigen Methyl-Gruppe eine Erhöhung des Betrages von σ_{para} , dem paramagnetischen Term der Abschirmungskonstante^{135b}. Wie die Daten zeigen, nehmen die Tieffeldverschiebungen mit geringer werdendem $\text{F}-\text{CH}_n$ -Abstand zu und sind für die *tert*-Butyl-Gruppe am größten^{135b}:



In Tab. 22 sind ferner ^{19}F -Daten substituierter Polyfluornaphthaline und anderer polyzyklischer Aromaten aufgeführt. Von ihnen wurden insbesondere auch die Chlorfluornaphthaline des Typs $\text{C}_{10}\text{Cl}_{8-n}\text{F}_n$ untersucht und die Substituenteneffekte studiert^{134b}.

Abb. 11 zeigt das 2D- ^{19}F -Austauschspektrum des Komplexes **C** mit *p*-Fluorbenzonitril (**B**) als Ligand und unkoordiniertem **B** entsprechend den Gleichgewichten



Durch * wird ein anderes Molekül *p*-Fluorbenzonitril gekennzeichnet¹³⁶.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der ^{19}F -chemischen Verschiebung des Fluorbenzols wird in Lit.^{504b} untersucht.

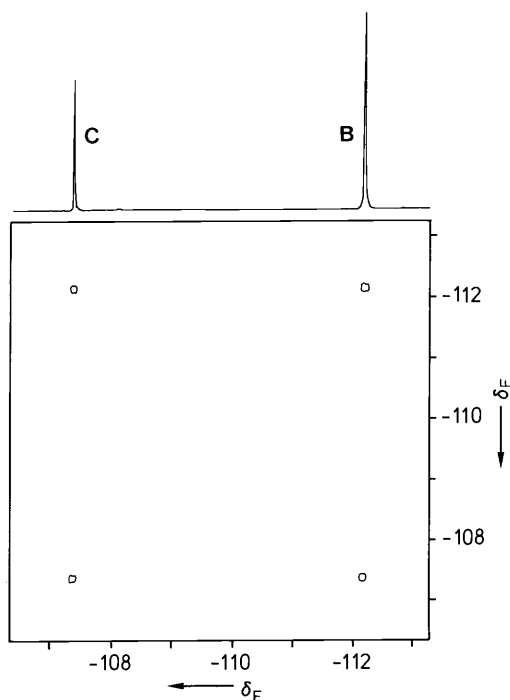
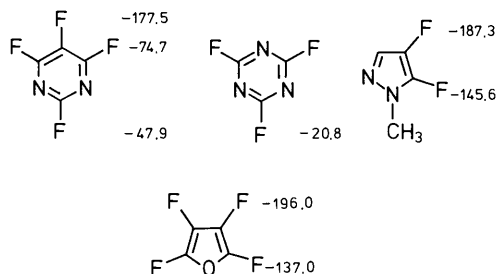


Abb. 11 2D- ^{19}F -Austauschspektrum¹³⁶ des *p*-Fluorbenzonitrils; **B** nicht komplexiert, **C** komplexiert (s. Gleichgewichte oben)

2.4.6 Fluorierte Heteroaromaten

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen fluorierter Azaaromaten betragen zwischen ca. -180 und -20 ppm, wobei zu N-Atomen α -ständige F-Atome besonders hohe und β -ständige in Perfluor-Verbindungen besonders niedrige δ_{F} -Werte aufweisen. In Fluorazolen und anderen Fünfring-Heteroaromaten sind die β -ständigen F-Atome noch etwas stärker abgeschirmt:



Infolge des Quadrupolmoments des Stickstoffs sind die ^{19}F -NMR-Signale α -ständiger F-Atome häufig verbreitert, so daß sie sich auch aufgrund dieses Phänomens zuordnen lassen.

Bei den Monofluorpyridinen (Tab. 23) beobachtet man eine Abstufung der ^{19}F -chemischen Verschiebungen, die qualitativ der Abfolge der ^1H -chemischen Verschiebungen sowie der π -Ladungsdichten entspricht. Bei der Protonierung ist für das 3-F-Isomere die erwartete Tieffeldverschiebung zu verzeichnen (Daten von N-Fluorpyridinium-Verbindungen s. Tab. 44). Bei weiterer F-Substitution sind meist Hochfeldverschiebungen gegenüber den Monofluorpyridinen erkennbar, insbesondere wenn die F-Atome im Molekül direkt benachbart sind. So treten für Pentafluorpyridin die zahlenmäßig höchsten δ_{F} -Werte auf mit jeweils um ca. 30 ppm höheren Beträgen gegenüber den Monofluor-Verbindungen (vgl. Fluorbenzole, Abschn. 2.4.5).

Ähnliche Tendenzen wie beim Perfluorpyridin sind auch beim Perfluorchinolin zu erkennen (Tab. 23), während beim Perfluorisochinolin die Lage des Signals des F-Atoms in 1-Position mit der im 2-F-Pyridin und die von F-3 mit der von F-2 im Perfluorpyridin vergleichbar ist.

Tab. 23 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Fluorpyridinen und -chinolinen

Verbindungen	Lit.
<p> <chem>Fc1ccncc1</chem> -60,7 <chem>Fc1ccncc1</chem> -131,5 <chem>Fc1ccncc1</chem> -105,7 <chem>[F+]c1cc[nH]1</chem> -79,4 <chem>[F+]c1cc[nH]1</chem> -115,6 </p>	137
<p> <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -68,3 <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -93,2 <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -65,1 <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -74,4 <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -88,7 <chem>[F+]c1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -148,8 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -140,5 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -157,9 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -83,9 </p>	1, 2
<p> <chem>Fc1cc(F)c(F)cn1</chem> -141,0 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -115,2 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -170,0 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -83,8 <chem>[F+]c1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -134,1 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -162,0 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -87,6 </p> <p>(Lit.¹³⁸)</p>	2, 138
<p> <chem>Fc1ccncc1</chem> -59 <chem>Fc1cc(F)cn1</chem> -127 </p>	2
<p> <chem>[F+]c1ccncc1</chem> -122,5 <chem>[F+]c1ccncc1</chem> -113,5 <chem>[F+]c1ccncc1</chem> -114,7 </p>	139
<p> <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -158 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -153 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -154 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -161 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -146,0 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -151,3 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -151,3 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -154,3 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -133,3 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -148,2 </p>	2
<p> <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -147,1 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -156,3 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -152,6 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -149,8 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -125,7 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -161,9 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -74,0 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -145,8 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -146,8 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -153,5 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -140,7 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -155,9 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -98,6 <chem>Fc1cc(F)c(F)c(F)c1</chem> -62,9 </p>	140, 141

Bei den perfluorierten Di- und Triazabenzolen (Tab. 24) liegen die Signale von F-Atomen mit zwei N-Atomen als Nachbarn erwartungsgemäß bei niedrigster Feldstärke, während solche mit nur einem bzw. überhaupt keinem α -ständigen N-Atom Signale bei zunehmend höherer Feldstärke zeigen. In dieses Bild fügen sich auch die Daten der in Tab. 24 aufgeführten Perfluordiazanaphthaline ein.

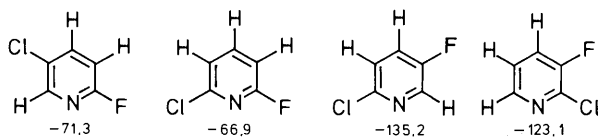
Ein einfaches, allgemein anwendbares Inkrementsystem liegt für diese Azaaromaten bislang nicht vor, jedoch lassen sich zumindest qualitative Abschätzungen anhand geeigneter Vergleichsverbindungen vornehmen, wobei, wie erwähnt, zumindest der Einfluß der Heteroatome und *ortho*-ständiger F-Atome zu berücksichtigen ist.

Für einige der perfluorierten Stickstoffbasen sind die ^{19}F -chemischen Verschiebungen in SO_2 und einigen starken Säuren sowie der Hexafluorantimonate in Tab. 25 zusammengestellt. Danach werden bei Salzbildung für die

para-Position erwartungsgemäß beträchtliche Tieffeldverschiebungen beobachtet, während für *ortho*-F-Atome sogar Hochfeldverschiebungen auftreten.

Bei den Fluorazolen^{150–153} fällt auf (Tab. 26), daß ihre ^{19}F -chemischen Verschiebungen zwar ähnliche Tendenzen wie die der fluorierten Azabenzole zeigen, daß insgesamt aber die Signale zu signifikant höheren Feldstärken verschoben sind. Fluorfurane¹⁵⁴ weisen die aufgrund der Elektronendichten erwartete Relation der δ_{F} -Werte auf, während bei den Fluororthiophenen^{155,156} die β -Fluoratome gegenüber denen in α -Position weniger abgeschirmt sind.

Von substituierten Monofluorpyridinen liegen nur wenige Daten vor¹³⁷, z. B. die folgenden:



Tab. 24 ^{19}F -chemische Verschiebungen fluorierter Polyazabenzole und -naphthaline

Verbindungen	Lit.
<p> $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py}$: -91.2 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$: -148.4, -53.7 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$ (other isomer): -171.9, -80.5 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$ (third isomer): -161.3, -77.0, -50.5 </p>	142a, 143a
<p> $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py}$: -54.5, -43.3 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$: -177.5, -74.7, -47.9 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$ (other isomer): -94.5 </p>	143a, 144
<p> $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py}$: -73.9, -62.6, -103.4 (Lit.¹⁴⁵) $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$: -20.8 (Lit.²), -31.3 (Lit.¹) $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$ (other isomer): -166, -96.0 (Lit.¹⁴⁶) </p>	
<p> $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py}$: -153.8, -151.0, -79.1 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$: -143.6, -138.8, -79.7 $2,3,4,5\text{-F}_4\text{Py-N-O}$ (other isomer): -139.7, -158.8, -143.2, -150.6, -47.0, -43.3 </p>	147, 148

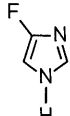
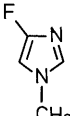
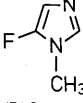
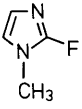

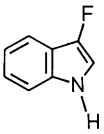
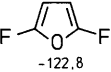
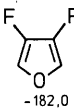
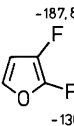
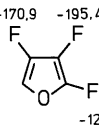
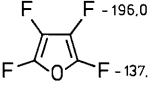
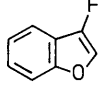


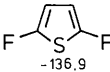
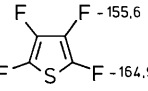
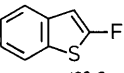

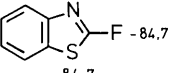
Tab. 25 ¹⁹F-chemische Verschiebungen perfluorierter Azaaromaten in verschiedenen Säuren sowie der Hexafluoroantimonate^{a, b} (Lit. ^{149a})

Verbindungen	Base in SO ₂	Base in H ₂ SO ₄	Base in FSO ₃ H	Base in FSO ₃ H/SbF ₅	Salz in SO ₂
	F-2,6 – 89,5 F-4 – 135,0 F-3,5 – 163,5	– 95,8 (–2,3) – 126,0 (+9,0) – 160,0 (+3,5)	– 97,4 (–7,9) – 109,4 (+25,6) – 156,7 (+6,8)	– 96,4 (–6,9) – 102,8 (+32,2) – 154,5 (+9,0)	– 97,8 (–8,3) – 107,1 (+28,9) – 156,4 (+7,1)
	F-3,6 – 90,7 F-4,5 – 144,7	– 80,2 (+10,5) – 121,4 (+23,3)	– 81,0 (+9,7) – 123,0 (+21,6)	– 80,3 (+10,4) – 122,0 (+22,6)	
		– 95,9	– 93,7 (+2,2)	– 92,6 (+3,3)	– 90,9 (+5,0)
	F-1 – 63,5 F-3 – 99,3				– 69,1 (–5,6) – 113,9 (–14,6)
	F-2 – 75,0 F-4 – 126,5 F-5 – 148,5	– 86,1 (–11,1) – 92,1 (+34,4) – 136,3 (+12,2)	– 85,3 (–10,3) – 91,5 (+35,0) – 136,0 (+12,5)	– 77,3 (–2,3) – 90,5 (+36,0) – 137,7 (+10,8)	– 78,1 (–3,1) – 95,2 (+31,3) – 140,0 (+5,5)

^a $\Delta\delta_F$ -Werte gegenüber der Base in SO₂ in Klammern^b Signale der Perfluorquinoline und -isochinoline nur z. T. zugeordnet.**Tab. 26** ¹⁹F-chemische Verschiebungen fluorierter aromatischer Fünfring-Heterocyclen

Verbindungen	Lit.
 – 133,5 – 138,1 – 177,5 – 131,5	150
 – 143,5 – 189,5 – 123,0 – 145,6	151
 – 142,1 – 187,6 – 121,9 – 126,6	151

Tab. 26 (Fortsetzung)

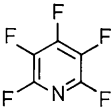

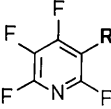
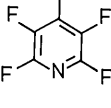

Verbindungen	Lit.
 -139,1	
 -134,4	
 -154,8	
 -117,3	152
 -106,3	
 -175	153, 3
 -122,8	
 -182,0	
 -130,1	
 -121,5	154
 -196,0	
 -137,0	154, 3
 -134,6	
 -130,8	
 -136,9	155, 156
 -155,6	
 -164,9	
 -130,2	156, 3, 157
 -84,7	

Dagegen wurde eine Vielzahl substituierter Polyfluorpyridine ^{19}F -NMR-spektroskopisch vermessen^{1,2,138,158} (Tab. 27 und 29). Daher wird zur Betrachtung der Substituenteneffekte in der Regel Pentafluorpyridin als Bezugsverbindung herangezogen. Gegenüber substituierten Fluorbenzolen (vgl. die Diskussion der Substituenteneffekte bei substituierten Fluorbenzolen in Abschn. 2.4.5) ist die Situation beim Fluorpyridin-System dadurch kom-

plizierter, daß im Prinzip für die verschiedenen Positionen relativ zum N-Atom unterschiedliche Effekte zu erwarten sind.

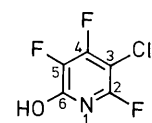
So resultiert aus den ^{19}F -Daten der monosubstituierten Tetrafluorpyridine (Tab. 27) für einen einzigen Substituenten wie Cl oder OH jeweils ein Satz von 10 Substituentenkonstanten $\Delta\delta_{\text{F}}$ (Tab. 28), eine für praktische Anwendungen schlecht handhabbare Datenfülle.

Tab. 27 ¹⁹F-chemische Verschiebungen monosubstituierter Tetrafluorpyridine^{1, 2, 138}

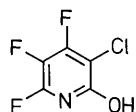
Verbindungen		δ_{F-2}	δ_{F-3}	δ_{F-4}	δ_{F-5}	δ_{F-6}
		-87,6	-162,0	-134,1	-162,0	-87,6
	R					
	CF ₃	—	-145,3	-138,8	-153,4	-84,2
	OCH ₃	—	-164,5	-140,9	-171,9	-91,4
	OH	—	-164,7	-141,3	-173,6	-91,6
	Br	—	-129,7	-133,6	-155,4	-80,3
	Cl	—	-139,6	-136,2	-158,9	-84,3
	CF ₃	-67,6	—	-115,1	-167,7	-79,1
	Cl	-71,7	—	-113,5	-163,4	-85,3
	COOH	-65,8	—	-112,4	-167,0	-80,9
	OH	-88,2	—	-133,8	-164,8	-96,6
	CF ₃	-90,4	-144,1	—	-144,1	-90,4
	COOH	-91,6	-141,8	—	-141,8	-91,6
	CN	-90,7	-188,1	—	-188,1	-90,7
	C ₆ H ₅	-91,3	-145,5	—	-145,5	-91,3
	CH ₃	-92,5	-144,0	—	-144,0	-92,5
	CHO	-90,4	-146,8	—	-146,8	-90,4
	CF(CF ₃) ₂	-89,0	-137,3	—	-137,3	-89,0
	CONH ₂	-89,7	-142,1	—	-142,1	-89,7
	NH ₂	-95,0	-165,0	—	-165,0	-95,0
	N(CH ₃) ₂	-96,9	-159,2	—	-159,2	-96,9
	NO ₂	-85,7	-149,7	—	-149,7	-85,7
	OH	-95,5	-164,6	—	-164,6	-95,5
	OCH ₃	-92,9	-161,7	—	-161,7	-92,9
	SC ₆ H ₅	-91,9	-138,0	—	-138,0	-91,9
	SO ₃ H	-90,0	-140,6	—	-140,6	-90,0
	SO ₂ C ₆ H ₅	-90,9	-143,5	—	-143,5	-90,9
	Cl	-89,2	-142,4	—	-142,4	-89,2
	Br	-88,0	-136,5	—	-136,5	-88,0
	I	-89,6	-123,2	—	-123,2	-89,6

Jedoch lassen sich deutliche Tendenzen ablesen, wenn man zunächst nur die zahlenmäßig großen Verschiebungseffekte betrachtet. Man erkennt, daß sie in erster Näherung unabhängig von der Position des Heteroatoms sind und daß für OH und NH₂ eine signifikante Abschirmung *para*-ständiger F-Atome typisch ist, während ein Cl- oder ein H-Atom eine starke Entschirmung *ortho*-ständiger F-Atome bewirkt¹³⁸. Die aus einer solchen vereinfachten Betrachtung resultierenden Mittelwerte (MW) sind in Tab. 28 eingetragen, ferner zum Vergleich auch die bei monosubstituierten Pentafluorbenzolen beobachteten Substituenteneffekte

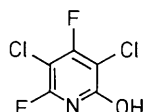
(s. Abschn. 2.4.5), denen die der substituierten Tetrafluorpyridine (Mittelwerte MW) sehr ähnlich sind. Mit ihnen kann man nun Abschätzungen der ¹⁹F-chemischen Verschiebungen mehrfach substituierter Polyfluorpyridine nach Gl. (4), S. 25 vornehmen und damit Zuordnungen treffen, wie für die drei folgenden Verbindungen gezeigt (Grundwerte B: s. Pentafluorpyridin in Tab. 27 oben; Inkremente A: s. Tab. 28, Mittelwerte MW):



	$\delta_{\text{F}}^{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{ber.}}$	
F-2	- 76,0	- 73	(-87,6 + 20 - 5)
F-4	-120,0	-119	(-134,1 + 20 - 5)
F-5	-165,8	-163	(-162,0 - 1)



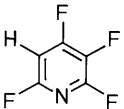
F-4	-117,9	-119	(-134,1 + 20 - 5)
F-5	-173,6	-174	(-162,0 - 12)
F-6	- 90,2	- 90	(-87,6 - 5 + 3)



F-4	- 99,5	- 99	(-134,1 + 2 · 20 - 5)
F-6	- 73,3	- 73	(-87,6 + 20 - 5)

Inkrementrechnungen zeigen keineswegs immer eine derartig gute Übereinstimmung, aber trotzdem lassen sich wegen der großen Verschiebungsdifferenzen von Fluoratomen in 2-, 3- und 4-Position des Pyridin-Systems zumeist eindeutige Strukturzuordnungen treffen (vgl. auch die Strukturabhängigkeit der F,F-Kopplungen, Abschn. 3.8).

Folgerichtig ist in diesem vom Perfluorpyridin ausgehenden System auch ein H-Atom als Substituent anzusehen, dessen Verschiebungseffekte aus den Daten der Tetrafluorpyridine in Tab. 23 ermittelt werden können ($\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte des $\text{C}_6\text{F}_6/\text{C}_6\text{HF}_5$ -Systems lassen sich aus den δ_{F} -Werten der Tab. 21 ableiten). Derartige Betrachtungen der Substituenteneffekte machen es z. B. auch möglich, von zwei in der Literatur für 2,3,4,6-Tetrafluorpyridin angegebenen Datensätzen den zutreffenden zu erkennen:

	$\delta_{\text{F}}^{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{exp. 138}}$	$\delta_{\text{F}}^{\text{exp. 158}}$
	F-2 - 84	- 83,8	- 83,3
	F-3 - 166	-170,0	-113,1
	F-4 - 116	-115,2	- 99,2
	F-6 - 70	- 68,1	- 67,6

Im Falle eines Substituenten in einer bestimmten Position, für den die ^{19}F -chemischen Verschiebungen des entsprechenden monosubstituierten Tetrafluorpyridins nicht vorliegen, sind die δ_{F} -Werte durch Kombination der Daten eines geeigneten disubstituierten Trifluorpyridins (Tab. 29) und eines monosubstituierten Derivats (s. Tab. 27) zumindest näherungsweise zu ermitteln.

Tab. 28 ^{19}F -chemische Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta_{\text{F}}$ monosubstituierter Tetrafluorpyridine gegenüber Pentafluorpyridin

	$\Delta\delta_{\text{F}}$ (ortho)	$\Delta\delta_{\text{F}}$ (meta)	$\Delta\delta_{\text{F}}$ (para)
2-OH	-2,7	-7,2 (F-4)/ -4,0 (F-6)	-11,6
3-OH	-0,6 (F-2)/ +0,3 (F-4)	-2,8	-12,4
4-OH	-2,6	-7,9	—
MW (OH) ^a	-1	-5	-12
($\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$) ^b	-3,4	-4,9	-10,2)
2-Cl	+22,2	-2,1 (F-4)/ +3,3 (F-6)	+3,1
3-Cl	+15,9 (F-2)/ +20,6 (F-4)	-1,4	+2,3
4-Cl	+19,6	-1,6	—
MW (Cl)	+20	0	+3
($\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$)	+22,0	+1,3	+6,6)
2-H	+13,2	-6,4 (F-4)/ +3,7 (F-6)	+4,1
3-H	+19,5 (F-2)/ +18,9 (F-4)	-8,0	+3,8
4-H	+21,0	-4,7	—
MW(H)	+18	-4	+4
($\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$)	+23,8	+0,3	+8,9)
4-NH ₂	-3,0	-7,4	—
MW(NH ₂) ^c	-2	-4	-15
($\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$)	-0,7	-2,8	-11,2)

^a MW = Mittelwerte; ^b $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte des Benzol-Systems $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}/\text{C}_6\text{F}_6$ (s. Tab. 21)

^c unter Verwendung der Daten disubstituierter Aminopyridine ermittelt, s. Text

So erhält man aus den δ_F -Werten von 4-Methyltetrafluorpyridin und 2-Amino-4-methyltrifluorpyridin oder 4-Bromtetrafluorpyridin und 2-Amino-4-bromtrifluorpyridin für eine 2-ständige Amino-Gruppe Inkremente, die sich nur wenig unterscheiden und ca. -2 [$\Delta\delta_F(ortho)$] , -2 [$\Delta\delta_F(meta)$] sowie -16 ppm [$\Delta\delta_F(para)$] betragen:

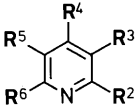
	F-3	F-6	F-5
δ_F (4-CH ₃ , 2-NH ₂)	-145,8	-94,9	-160,1
δ_F (4-CH ₃)	-144,0	-92,5	-144,0
$\Delta\delta_F$ 2-NH ₂	- 1,8	- 2,4	- 16,1
	(ortho)	(meta)	(para)
δ_F (4-Br, 2-NH ₂)	-137,8	-92,0	-152,4
δ_F (4-Br)	-136,5	-88,0	-136,5
$\Delta\delta_F$ 2-NH ₂	- 1,3	- 4,0	- 15,9
	(ortho)	(meta)	(para)

(Der in Tab. 28 für die NH₂-Gruppe eingetragene Mittelwert wurde unter Verwendung von Daten weiterer dissubstituierter Derivate (s. Tab. 29) erhalten).

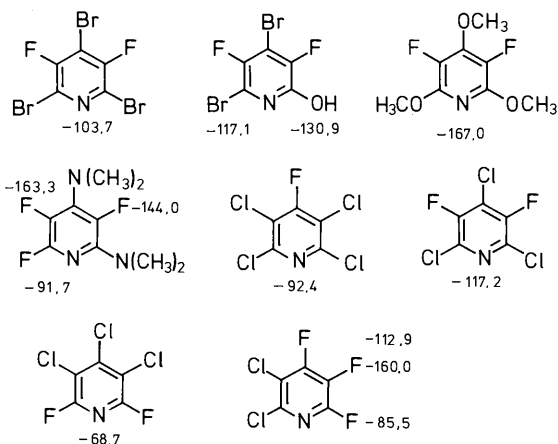
Sind in einem Molekül allerdings zwei elektronisch sehr stark wirksame Gruppen wie NH₂, NO₂ oder OCH₃ vorhanden, können sich durchaus größere Diskrepanzen ergeben, so daß eine gewisse Vorsicht bei Anwendung des Additivitätsschemas angebracht erscheint (vgl. ¹³C-NMR).

Die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen weiterer hochsubstituierter Fluorpyridine sind im folgenden aufgeführt^{1,158-160}, wobei für Chlorfluorpyridine ein einfaches Additivitätsschema vorliegt¹⁶⁰:

Tab. 29 ¹⁹F-chemische Verschiebungen dissubstituierter Trifluorpyridine

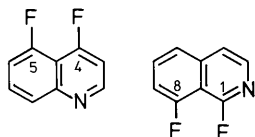


R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	δ_{F-2}	δ_{F-3}	δ_{F-4}	δ_{F-5}	δ_{F-6}
F	F	F	F	F	-87,6	-162,0	-134,1	-162,0	-87,6
CH ₃	F	CH ₃	F	F	-	-128,7	-	-144,2	- 90,9
OCH ₃	F	NO ₂	F	F	-	-147,9	-	-158,7	- 87,4
F	OCH ₃	NO ₂	F	F	-78,1	-	-	-150,5	- 88,8
OCH ₃	F	Br	F	F	-	-135,2	-	-145,1	- 92,2
NH ₂	F	Br	F	F	-	-137,8	-	-152,4	- 92,2
F	COOH	COOH	F	F	-65,5	-	-	-144,4	- 79,1
F	CF ₃	F	CF ₃	F	-56,5	-	- 91,2	-	- 56,5
F	Cl	F	Cl	F	-69,9	-	- 93,4	-	- 69,9
F	Cl	Cl	F	F	-70,9	-	-	-140,9	- 87,1
Cl	F	Cl	F	F	-	-120,4	-	-138,3	- 85,8
OH	F	OH	F	F	-	-171,9	-	-163,9	- 94,9
F	Cl	OH	F	F	-76,0	-	-	-165,8	- 92,5
OH	Cl	F	F	F	-	-	-117,9	-173,6	- 90,2
OH	F	F	Cl	F	-	-165,8	-120,4	-	- 76,0
F	Cl	N(CH ₃) ₂	F	F	-75,0	-	-	-156,4	- 92,8
N(CH ₃) ₂	F	F	Cl	F	-	-161,0	-124,2	-	- 73,4
F	NH ₂	NH ₂	F	F	-94,1	-	-	-169,2	-104,1
NH ₂	F	NH ₂	F	F	-	-164,8	-	-175,9	- 97,1
NH ₂	F	NO ₂	F	F	-	-150,2	-	-165,6	- 87,6
F	NH ₂	NO ₂	F	F	-80,1	-	-	-152,7	-108,4
OCH ₃	F	OCH ₃	F	F	-	-168,1	-	-161,1	- 94,4
OCH ₃	F	N(CH ₃) ₂	F	F	-	-145,8	-	-151,4	- 90,6
NH ₂	F	CH ₃	F	F	-	-145,8	-	-160,1	- 94,9



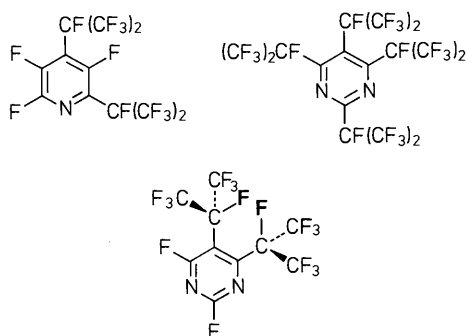
Bei Einführung von Substituenten in Perfluor-diazabenzole^{142–144} treten zumindest im Falle der Pyrimidine und Pyrazine in der Tendenz ähnliche Verschiebungseffekte wie bei den monosubstituierten Tetrafluorpyridinen auf, also z. B. große $\Delta\delta_{\text{F}}(\text{para})$ -Werte für OH und NH_2 sowie große $\Delta\delta_{\text{F}}(\text{ortho})$ -Inkrementen für Cl, und auch hier ist bei Mehrfachsubstitution weitgehend Additivität festzustellen (Tab. 30).

Die ^{19}F -NMR-Spektren zahlreicher substituierter Perfluoromonoaza- und -diazanaphthaline sind vollständig analysiert und eindeutig zugeordnet (Tab. 31); man erkennt, daß bei Substitution im Heterozyklus in etwa ähnliche Effekte wie im Pyridin-System auftreten, daß jedoch auch die chemischen Verschiebungen der F-Atome des carbozyklischen Rings signifikant beeinflusst werden. Für die Zuordnung nützlich ist gegebenenfalls die Interring-Kopplung zwischen F-4 und F-5, die ca. 45 Hz beträgt, sowie in Isochinolinen die Kopplung zwischen F-1 und F-8 von ca. 60 Hz (s. Abschn. 3.8.4).



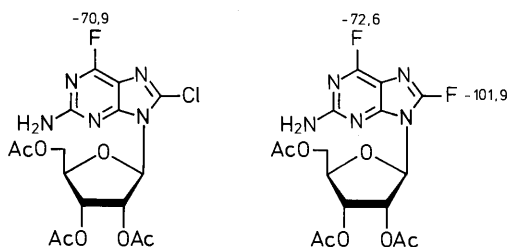
Azabenzole mit zunehmender Anzahl von $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -Gruppen können infolge sterischer Wechselwirkungen Besonderheiten zeigen^{161–163}. So treten bei dem Pyridin-Derivat bei 233 K im ^{19}F -NMR-Spektrum die Signale zweier verschiedener Rotamere auf^{161a}, wäh-

rend in dem tetrasubstituierten Pyrimidin die beiden $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -Gruppen an C-4 und C-6 bereits bei Raumtemperatur nicht äquivalent sind, da ein unsymmetrisches Rotamer vorliegt; erst bei ca. 393 K tritt Koaleszenz ein¹⁶² ($\Delta G^\ddagger = 82 \text{ kJ/mol}$). Die sterischen Einflüsse wirken sich auch auf die chemischen Verschiebungen sowie auf die F,F-Kopplungskonstanten aus; besonders groß ist $J(\text{F},\text{F})$ im disubstituierten Pyrimidin zwischen den räumlich direkt benachbarten F-Atomen¹⁶³ (vgl. Through-space-Kopplungen in Abschn. 3.8.3).

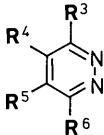
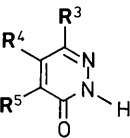


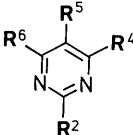
Die Substituenteneffekte in Fluorthiophenen lassen sich mit den Reaktivitätskonstanten R und F von Swain und Lupton korrelieren¹⁶⁴ und sind denen in substituierten Fluorbenzolen ähnlich (Tab. 32). Dabei entsprechen die Verhältnisse bei den 2-F,5-X-Derivaten denen in *para*-substituierten Fluorbenzolen (Dominanz des Resonanzeffekts), während die 2-F,4-X- und 3-F,5-X-Derivate den *meta*-substituierten Fluorbenzolen vergleichbar sind.

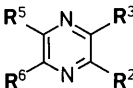
Als Beispiele für fluorhaltige Purin-Nucleoside sind die folgenden Daten aufgeführt^{165b} (Pyrimidin-Nucleoside s. Lit.^{165a}):

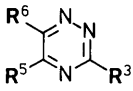


Tab. 30 19F-chemische Verschiebungen substituierter Polyfluorpolyazabenzole

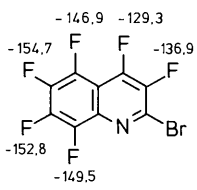
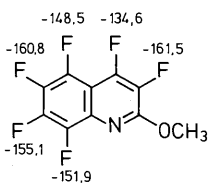
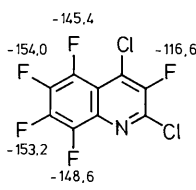
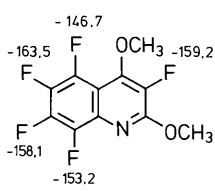
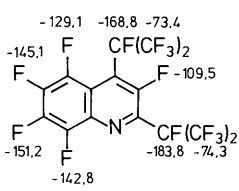
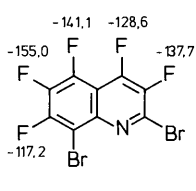
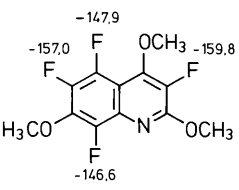
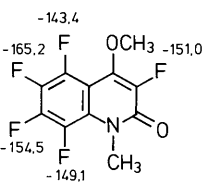
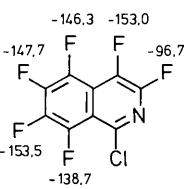
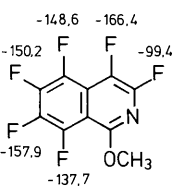
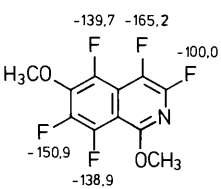
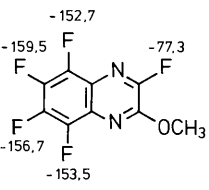
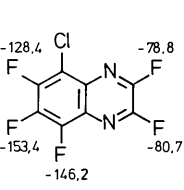
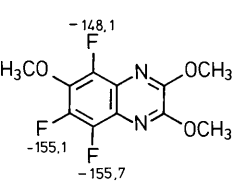
	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	δ _{F-3}	δ _{F-4}	δ _{F-5}	δ _{F-6}	Lit.
	F	F	F	F	-91,2	-144,8	-144,8	-91,2	142
	F	OCH ₃	F	F	-89,2	—	-147,9	-97,4	
	F	F	F	OCH ₃	-98,2	-153,8	-148,0	—	
	F	NH ₂	F	F	-92,1	—	-154,9	-102,8	
	F	F	OCH ₃	OCH ₃	-104,4	-156,9	—	—	
	F	OCH ₃	F	OCH ₃	-96,2	—	-151,1	—	
	F	Cl	F	F	-95,1	—	-123,9	-79,3	
	F	F	F	—	-103,3	-146,3	-139,4	—	
	F	F	OCH ₃	—	-106,8	-149,8	—	—	142
	F	OCH ₃	F	—	-101,0	—	-143,3	—	
	F	OCH ₃	OCH ₃	—	-102,9	—	—	—	
	F	OCH ₃	OCH ₃	—	-102,9	—	—	—	

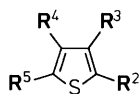
	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	δ _{F-2}	δ _{F-4}	δ _{F-5}	δ _{F-6}	
	F	F	F	F	-47,9	-74,7	-177,5	-74,7	143
	OCH ₃	F	H	F	—	-56,9	—	-56,9	
	F	NH ₂	H	F	-47,3	—	—	-68,7	
	F	F	NO ₂	F	-34,5	-55,9	—	-55,9	
	F	NH ₂	F	F	-50,9	—	-181,7	-89,7	
	F	OCH ₃	F	F	-48,9	—	-180,3	-84,1	
	F	F	Cl	F	-44,7	-57,5	—	-57,5	
	F	F	CN	F	-31,7	-45,5	—	-45,5	
	F	NH ₂	F	NH ₂	-53,7	—	-185,7	—	
	F	NH ₂	Cl	F	-49,3	—	—	-70,3	
	OCH ₃	F	CN	OCH ₃	—	-57,1	—	—	
	F	Cl	Cl	F	-44,6	—	—	-56,0	

	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	δ _{F-2}	δ _{F-3}	δ _{F-5}	δ _{F-6}	
	F	F	F	F	-84,5	-94,5	-94,5	-94,5	144
	CH ₃	F	F	F	—	-83,7	-93,1	-94,3	
	NH ₂	F	F	F	—	-95,5	-113,6	-100,6	
	OCH ₃	F	F	F	—	-92,8	-106,9	-99,4	
	Cl	F	F	F	—	-80,9	-91,1	-92,9	
	Br	F	F	F	—	-77,5	-91,8	-92,2	
	CH ₃	OCH ₃	F	F	—	—	-104,7	-97,2	
	CH ₃	F	OCH ₃	F	—	-87,3	—	-90,1	

	R ³	R ⁵	R ⁶	δ _{F-3}	δ _{F-5}	δ _{F-6}	
	F	F	F	-62,6	-73,9	-103,4	145
	F	F	Cl	-60,2	-62,0	—	
	F	CF(CF ₃) ₂	F	-63,9	(-183,3; -75,7)	-90,5	
	F	N(CF ₃) ₂	F	-64,8	(-57,8)	-95,9	

Tab. 31 ^{19}F -chemische Verschiebungen substituierter Fluorazanaphthaline

Verbindungen	Lit.
	
	
	140
	
	
	140
	
	140, 147
	
	
	141
	
	
	147, 149 b

Tab. 32 ¹⁹F-chemische Verschiebungen substituierter Fluorothiophene

R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	δ _{F-2}	δ _{F-3}	δ _{F-4}	δ _{F-5}	Lit.
F	H	H	H	-134,8				155
F	H	H	CH ₃	-133,3				164
F	H	H	CHO	-117,2				
F	H	H	NO ₂	-116,6				
F	H	H	Cl	-128,4				
F	H	CH ₃	H	-132,3				
F	H	CHO	H	-127,5				
F	H	Cl	H	-127,5				
H	F	H	H		-130,8			155
H	F	H	CH ₃		-128,9			164
H	F	H	NO ₂		-121,9			
H	F	H	Cl		-124,5			
F	F	F	F	-164,9	-155,6	-155,6	-164,9	156
OCH ₃	F	F	F	–	-154,6	–	-164,0	
F	OCH ₃	F	F	-164,9	–	-153,1	-166,8	

2.4.7 Fluorcarbokationen und Fluorcarb-anionen

Die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen von Carbokationen und Carbanionen spiegeln wie im Falle der Protonenresonanz häufig die Ladungsdichte am direkt benachbarten C-Atom wider. Dabei betrachtet man die chemischen Verschiebungsdifferenzen gegenüber einer geeigneten neutralen Vergleichsverbindung, wobei negative Δδ_F-Werte eine Hochfeldverschiebung und damit eine Erhöhung der Elektronendichte anzeigen (positive Δδ_F entsprechend umgekehrt).

Für Ionen ist eine beträchtliche Variation der ¹⁹F-chemischen Verschiebungen zu verzeichnen, die z. B. bei Kationen durch die unterschiedlichen Lösungsmittel bedingt ist, in denen sie generiert werden.

Fluorierte Carbokationen

Bei den Fluoralkyl- und Fluorbenzylkationen werden die höchsten δ_F-Werte für offenkettige Spezies beobachtet, entsprechend einer sehr hohen positiven Ladung am F-Atom (Tab. 33). Als Ursache wird die Wechselwirkung eines nichtbindenden Elektronenpaares am Fluor mit einem leeren Orbital des Kohlenstoffs an-

gesehen, wobei sowohl der induktive als auch der Resonanzeffekt (Rückbindung) eine wichtige Rolle spielen¹⁷⁰.



So beträgt der Verschiebungsunterschied im Dimethylfluorcarbenium-Ion gegenüber der Ausgangsverbindung ca. 267 ppm, und auch die ³J(F,H) Kopplungen haben in den Ionen signifikant höhere Werte^{167a}:

	(CH ₃) ₂ CF ₂	(CH ₃) ₂ CF ⁺
δ _F	-84,9	+181,9
³ J(F,H)	17,6 Hz	25,4 Hz

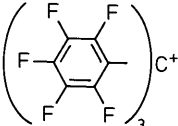
In den monozyklischen Fluorcarbenium-Ionen sind die Fluor-Kerne weniger stark entschirmt, was auf ein geringeres Ausmaß der Rückbindung hinweist; diese ist noch geringer in konformativ weniger beweglichen Polyzyklen wie Norbornan und Adamantan¹⁶⁶.

Auch durch Phenyl-Gruppen wird die positive Ladung stärker delokalisiert, wie die relativ

Tab. 33 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Fluorcarbenium-Ionen

Verbindungen		Lit.																
<div><chem>CC(F)(C)C</chem> <div>+ 185 + 181,9 (Lit.^{167a})</div></div>	<div><chem>CC(F)(C)CC</chem> <div>+ 183,5</div></div>	<div><chem>CC(F)(CC)CC</chem> <div>+ 173,7</div></div>	166 a															
<div><chem>C1CCC(C1)F</chem> <div>+ 149,4</div></div>	<div><chem>C1CCCCC1F</chem> <div>+ 166,5</div></div>	<div><chem>C1CCCCC1F</chem> <div>+ 160,6</div></div>	166 a															
<div><chem>C12CCC3C1CCC2C3F</chem> <div>+ 71,6</div></div>	<div><chem>C12CCC3C1CCC2C3F</chem> <div>+ 126,4</div></div>		166 b, 166 a															
<div><chem>CC(F)(C)C1=CC=CC=C1</chem> <div>+ 51,5</div></div>	<div><chem>CC(F)(C)C1=CC=CC=C1</chem> <div>+ 11,3</div></div>		167 a															
<div><chem>CC(F)(C)C1=CC=CC=C1</chem> <div>+ 21,0</div></div>	<div><chem>CC(F)(F)C1=CC=CC=C1</chem> <div>+ 12,2</div></div>		168															
<div><div><chem>Rc1ccc(cc1)C(F)(c2ccc(R)cc2)C</chem></div><table><thead><tr><th>R</th><th>δ_F (Lit.^{167b})</th><th>δ_F (Lit.^{167c})</th></tr></thead><tbody><tr><td>H</td><td>+ 11,1</td><td>+ 11,1</td></tr><tr><td>Cl</td><td>+ 5,9</td><td>+ 5,9</td></tr><tr><td>F</td><td>+ 39,9</td><td>+ 5,3</td></tr><tr><td>OCH₃</td><td>—</td><td>- 27,3</td></tr></tbody></table></div>	R	δ_F (Lit. ^{167b})	δ_F (Lit. ^{167c})	H	+ 11,1	+ 11,1	Cl	+ 5,9	+ 5,9	F	+ 39,9	+ 5,3	OCH ₃	—	- 27,3			
R	δ_F (Lit. ^{167b})	δ_F (Lit. ^{167c})																
H	+ 11,1	+ 11,1																
Cl	+ 5,9	+ 5,9																
F	+ 39,9	+ 5,3																
OCH ₃	—	- 27,3																
<div><div><chem>Fc1c(F)c(F)c2c(F)c(F)c(F)c2c1</chem></div><table><thead><tr><th>δ_F</th><th>$\Delta\delta_F^a$</th></tr></thead><tbody><tr><td>- 115,5</td><td>(+ 17,9)</td></tr><tr><td>- 102,1</td><td>(+ 44,8)</td></tr><tr><td>- 144,5</td><td>(+ 6,0)</td></tr><tr><td>- 95,5</td><td>(+ 44,5)</td></tr><tr><td>F⁹: - 4,9</td><td>(+ 103,9)</td></tr></tbody></table></div>	δ_F	$\Delta\delta_F^a$	- 115,5	(+ 17,9)	- 102,1	(+ 44,8)	- 144,5	(+ 6,0)	- 95,5	(+ 44,5)	F ⁹ : - 4,9	(+ 103,9)			169			
δ_F	$\Delta\delta_F^a$																	
- 115,5	(+ 17,9)																	
- 102,1	(+ 44,8)																	
- 144,5	(+ 6,0)																	
- 95,5	(+ 44,5)																	
F ⁹ : - 4,9	(+ 103,9)																	
<div><div><chem>Fc1c(F)c(F)c2c(F)c(F)c(F)c2c1</chem></div><table><thead><tr><th>δ_F</th><th>$\Delta\delta_F^a$</th><th>$\Delta\delta_F^b$</th></tr></thead><tbody><tr><td>- 102,3</td><td>(+ 46,8)</td><td>(+ 53,3)</td></tr><tr><td>- 151,3</td><td>(+ 9,4)</td><td>(+ 8,4)</td></tr><tr><td>- 114,1</td><td>(+ 27,0)</td><td>(+ 32,6)</td></tr><tr><td>F⁹: + 36,4</td><td>(+ 120,4)</td><td></td></tr></tbody></table></div>	δ_F	$\Delta\delta_F^a$	$\Delta\delta_F^b$	- 102,3	(+ 46,8)	(+ 53,3)	- 151,3	(+ 9,4)	(+ 8,4)	- 114,1	(+ 27,0)	(+ 32,6)	F ⁹ : + 36,4	(+ 120,4)				169, 167 a
δ_F	$\Delta\delta_F^a$	$\Delta\delta_F^b$																
- 102,3	(+ 46,8)	(+ 53,3)																
- 151,3	(+ 9,4)	(+ 8,4)																
- 114,1	(+ 27,0)	(+ 32,6)																
F ⁹ : + 36,4	(+ 120,4)																	

Tab. 33 (Fortsetzung)

Verbindungen			Lit.												
	<table><tr><th></th><th>δ_{F}</th><th>$\Delta\delta_{\text{F}}^{\text{b}}$</th></tr><tr><td><i>o</i>:</td><td>-126,3</td><td>(+14,7)</td></tr><tr><td><i>m</i>:</td><td>-154,3</td><td>(+ 7,25)</td></tr><tr><td><i>p</i>:</td><td>-112,1</td><td>(+40,1)</td></tr></table>		δ_{F}	$\Delta\delta_{\text{F}}^{\text{b}}$	<i>o</i> :	-126,3	(+14,7)	<i>m</i> :	-154,3	(+ 7,25)	<i>p</i> :	-112,1	(+40,1)		
	δ_{F}	$\Delta\delta_{\text{F}}^{\text{b}}$													
<i>o</i> :	-126,3	(+14,7)													
<i>m</i> :	-154,3	(+ 7,25)													
<i>p</i> :	-112,1	(+40,1)													
			167 a, 169												

^a $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte gegenüber Perfluorfluoren^b $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Werte gegenüber dem entsprechenden Carbinol

niedrigen δ_{F} -Werte von Verbindungen des Typs $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+(\text{R})\text{F}$ in Tab. 33 zeigen^{167,168}. Damit korrespondierende Beobachtungen lassen sich beim perfluorierten Fluorenyl- und beim Diphenylmethyl-Kationen machen: im ebenen und damit besonders zur Delokalisierung befähigten Perfluorfluorenyl-Kation beobachtet man den niedrigen δ_{F} -Wert von -4,9. In beiden Verbindungen findet man erwartungsgemäß für die *para*- und *ortho*-F-Atome die stärkste Entschirmung; dabei fällt auf, daß F-1 und F-8 im Perfluorfluorenyl-Kation, in dem sie nur je einmal auftreten, einen nahezu doppelt so hohen $\Delta\delta_{\text{F}}$ -Wert von +44,4 ppm wie die entsprechenden *ortho*-ständigen F-Atomkerne im Perfluordiphenylmethyl-Kation ($\Delta\delta_{\text{F}} = +27,0$ ppm) aufweisen¹⁶⁹ (s. Tab. 33).

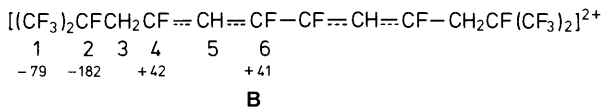
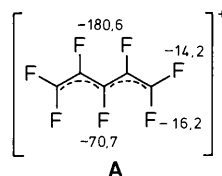
Während bei den fluorierten Cyclopropenyl-Kationen keine nennenswerten Verschiebungsänderungen mit zunehmender Fluorsubstitution auftreten¹⁷¹, findet man in fluorierten Allyl-Kationen einen Einfluß von Substituenten in 2-Position auf $\delta(\text{F-1}/\text{F-3})$; das am stärksten in Erscheinung tretende Phänomen ist jedoch die starke Entschirmung dieser F-Atome und im Falle des Perfluorallyl-Kations der niedrige δ_{F} -Wert von F-2, im Einklang mit den sich aus der MO-Theorie für C_3H_3^+ ergebenden Elektronendichten^{172,173} (Tab. 34).

An perfluorierten Verbindungen dieses Typs wurden bislang nur im Falle des Perfluorpentadienyl-Kations **A** LCAO-MO-Rechnungen in der INDO-Näherung durchgeführt. Sie lassen eine Abnahme der positiven Ladungsdichte in der Reihenfolge

$$q(\text{C-1/5}) > q(\text{C-3}) > q(\text{C-2/4})$$

erkennen, und die an diese C-Atome gebundenen F-Atome zeigen eine entsprechende Abstufung der δ_{F} -Werte^{174a}.

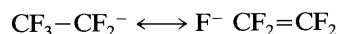
Erwähnt sei ferner das ungewöhnliche Diallyldikation **B**, dessen Struktur auch aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums abgeleitet wurde^{174b}.



Auch bei den Fluorbenzenium-Ionen folgen die Verschiebungsdifferenzen qualitativ der Erwartung: sie zeigen für die *para*-ständigen F-Atome die höchsten Werte und werden mit zunehmender Fluor-Substitution größer, entsprechend einer zunehmenden Lokalisierung der positiven Ladung an diesem Zentrum^{174–176}. Auch weiterreichende elektronische Einflüsse sind ausgeprägt, wie die Tieffeldverschiebungen von F-5 und F-7 im perfluorierten Naphthalenium-Ion anzeigen¹⁷⁷.

Fluorierte Carbanionen

Perfluoralkyl-Carbanionen, die sich bei der Umsetzung von Perfluorisobuten und anderen perfluorierten Alkenen mit Cäsiumfluorid bilden, weisen für die zum Ladungszentrum benachbarte Position eine Tieffeldverschiebung auf (Tab. 35); diese Beobachtung befindet sich im Widerspruch zum Konzept der negativen (anionischen) Hyperkonjugation, das zur Deutung des carbanionenstabilisierenden Einflusses von Fluor-Substituenten entwickelt wurde¹⁸²:



Tab. 34 ^{19}F -chemische Verschiebungen fluorsubstituierter Cyclopropenyl-, Allyl- und Aryl-Kationen

Verbindungen	Lit.
 $-65,8$ $-66,1$ $-63,5$	171
 $-189,9$ $+21,5$ $+1,7$ $+24,4$ $+20,8$ $-53,0$ $+35,6$ $+32,0$	172, 173
$[(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CF}=\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3]^+$ 1 2 3 4 5 6 7 8 -78 -182 $+58$ $+58$ -63	174 b
 $-11,0$ $(+102,1)^a$ $-31,3$ $-24,2$ $(+99,3)^b$	168
 $-45,5$ $(+93,6)^c$ -131 -55 $(+108)^d$ $-144,6$ $(+18,0)^c$ -142 $(+21)^d$ $-31,5$ $(+122,5)^c$ $+34$ $(+197)^d$	175, 176
 $(-27,8)^e$ $-118,0$ $-115,4$ $(+58,8)^e$ $-95,7$ $-69,2$ $(+85,3)^e$ $(+16,6)^e$ $-137,9$ $-144,5$ $(+10,0)^e$ $(+57,7)^e$ $-88,1$ $+4,4$ $(+150,3)^e$	177

^{a-e}: $\Delta\delta_c$ -Werte in Klammern gegenüber der jeweiligen Vergleichsverbindung:

^a Fluorbenzol, ^b 1-Fluornaphthalin, ^c Pentafluorbenzol, ^d Hexafluorbenzol, ^e Octafluornaphthalin

Tab. 35 ^{19}F -chemische Verschiebungen perfluorierter Alkyl-, Allyl- und Aryl-Carbanionen

Verbindungen		Lit.		
$(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$ $\begin{matrix} -46 \\ (+22)^a \end{matrix}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$ $\begin{matrix} -41,4 & -94,2 & -84,2 \end{matrix}$	178, 179		
$(\text{CF}_3)_2\text{C}^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$ $\begin{matrix} -42 & -93 & -126 & -81 \\ (+24) & (+14) & (-2) & (-1)^a \end{matrix}$	$\begin{matrix} & & \text{CF}_2 - \text{CF}_3 \\ & & \\ \text{CF}_3 - \text{C}^- & & \\ & & \text{CF}_2 - \text{CF}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} -40 & -93 & 85 \\ (+24) & (+15) & (-7)^a \end{matrix}$	178		
$(\text{CF}_3)_2\text{CF} - \text{C}^-$ $\begin{matrix} -82,0 & -169,4 \\ -85,7 & -75,5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} & \text{CF}_2\text{CF}_3 \\ & \\ \text{CF}_3 - \text{C}^- & \\ & \\ & \text{CF}_2\text{CF}_3 \end{matrix}$	179		
$\begin{matrix} \text{F} & -74,0 \\ \text{CF}_3 & \diagdown & \diagup & \text{CF}_3 \\ & \text{C}^- \\ & \diagup & \diagdown & \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 & \diagup & \diagdown & \text{CF}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} -52,5 \\ (T = 297 \text{ K}) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{F} & -75,6 \\ \text{CF}_3 & \diagdown & \diagup & \text{CF}_3 \\ & \text{C}^- \\ & \diagup & \diagdown & \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 & \diagup & \diagdown & \text{CF}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} -50,1^b & -53,1^b \\ (T = 218 \text{ K}) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{F} & +5,0 \\ \text{CF}_3 & \diagdown & \diagup & \text{O} \\ & \text{C}^- \\ & \diagup & \diagdown & \text{CF}_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} -47,9^b & -49,4^b \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{F} & +1,6 \\ \text{CF}_3 - \text{N} & \diagdown & \diagup & \text{O} \\ & \text{C}^- \end{matrix}$ $-45,8$	180
$\begin{matrix} \text{F} & & \text{F} \\ & & \\ \text{F} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{C}^- - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{F} \\ & & \\ \text{F} & & \text{F} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \delta_F & \Delta\delta_F^c \\ -186,3 & (-23,4) \\ -169,0 & (-6,9) \\ -145,4 & (-4,9) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{F}^4 & & \text{F}^3 \\ & & \\ \text{F} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{C}^- - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{F} \\ & & \\ \text{F} & & \text{F} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \delta_F & \Delta\delta_F^c \\ -143,8 & (+8,9) \\ -180,1 & (-26,3) \\ -169,4 & (-15,6) \\ -160,8 & (-16,9) \\ -140,0 & (+2,0) \\ -166,8 & (-5,4) \\ -162,9 & (-9,1) \end{matrix}$	181		

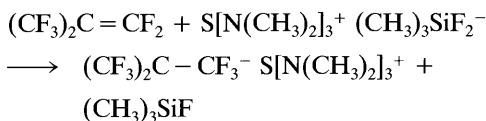
^a Verschiebungseffekte $\Delta\delta_{\text{E}}$ gegenüber der entsprechenden Brom-Verbindung

^b Zuordnung möglicherweise zu vertauschen

^c Verschiebungseffekte $\Delta\delta_F$ gegenüber dem neutralen Fluorkohlenwasserstoff

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man für die β -C-Atome eine Entschirmung, für das Ladungszentrum selbst jedoch die erwartete Abschirmung¹⁷⁸.

Durch Tris(dimethylamino)sulfonium-Kationen lassen sich Allyl- und auch Heteroallyl-Anionen stabilisieren, die sämtlich temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen.



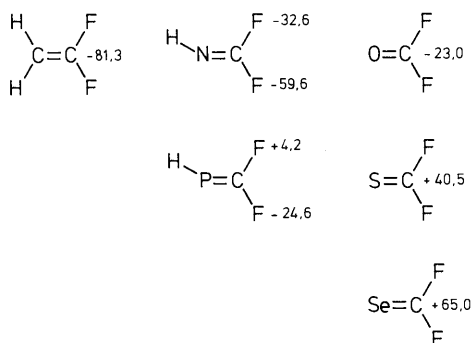
Die für das 1,1,3,3-Tetrakis(trifluormethyl) allylanion bei 283 K abgeschätzte Rotations-

barriere von $\Delta G^\ddagger = 48,6 \text{ kJ/mol}$ liegt deutlich tiefer als die für C_3H_5^- ermittelte ($\Delta G^\ddagger = 75 \text{ kJ/mol}$)^{179,180}.

Die δ_F -Werte des Tris(pentafluorophenyl)methylanions und des Perfluoro-9-phenylfluorenyls zeigen für die verschiedenen F-Atome zu- meist Hochfeldverschiebungen gegenüber dem neutralen Fluorkohlenwasserstoff, die für die jeweilige *para*-Position am größten sind. Der Vergleich beider Systeme läßt weiter er- kennen, daß die Ladung bevorzugt im Fluorenyl-System delokalisiert wird, entsprechend der Erwartung, da dessen Gerüst völlig eben ist¹⁸¹.

2.4.8 Verbindungen vom Typ $\text{X}=\text{CF}_2$ und $\text{X}\equiv\text{CF}$

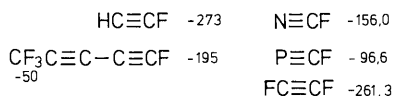
In Verbindungen der Struktur $\text{X}=\text{CF}_2$ mit $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ beobachtet man innerhalb einer Gruppe mit höherer Elektronegativität von X entgegen der Erwartung eine zunehmende Abschirmung, als deren Ursache das unterschiedliche Ausmaß der Rückbindung des Fluors zum Kohlenstoff sowie eine Änderung der mittleren Anregungsenergie der Elektronen ΔE (s. Bd. 1, Kap. 3) diskutiert werden^{183–185}:



Werte um jeweils ca. 9 ppm ab; eine noch stärkere Hochfeldverschiebung ist bei zunehmender Substitution durch Halogen zu beobachten, wobei Fluor am stärksten wirksam ist. Die δ_{F} -Werte dieser Verbindungen vom Typ $\text{CR}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$ oder Hal) zeigen eine lineare Korrelation mit der Summe der Elektronegativitäten; auch hier wird als mögliche Ursache eine Zunahme der mittleren Anregungsenergie ΔE (s. Bd. 1, S. 57) bei Substitution mit stärker elektronegativen Gruppen angeführt, was mit einer Verringerung von σ^{para} und entsprechend Hochfeldverschiebung verbunden ist¹⁸⁹.

In substituierten Benzoylfluoriden ist die Variation der δ_{F} -Werte nicht sehr groß; sie lassen sich mit Substituentenparametern korrelieren (vgl. Abschn. 2.4.5).

An sp -hybridisierte C-Atome gebundene F-Atome liegen außer in Acetylenen^{186, 187} auch in einigen heteroanalogen Verbindungen vor^{1, 185}:



In Tab. 36 sind weitere Daten zusammengestellt, insbesondere von Carbonyl- sowie von einigen Thiocarbonylfluoriden. Diese Verbindungen absorbieren zwischen ca. -50 und $+50$ bzw. $+40$ und $+100$ ppm, wobei, wie erwähnt, für Thio-Verbindungen jeweils signifikant höhere δ_{F} -Werte auftreten.

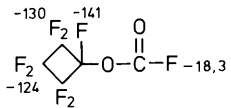
In der Gruppe der Carbonylfluoride sind für Carbonsäurefluoride mit einem α -ständigen C-Atom höhere δ_{F} -Werte ($+10$ bis $+50$) typisch; ist die $\text{C}(\text{O})\text{F}$ -Gruppierung an SR gebunden, findet man Werte im gleichen Bereich, während NR_2 - und OR -Gruppen als Nachbarn Verschiebungen zu höherer Feldstärke verursachen ($\delta_{\text{F}} = -40$ bis $+10$ ppm).

Bei der Einführung von Alkyl-Gruppen am α -C-Atom des Acetylfluorids nehmen die δ_{F} -

Tab. 36 ¹⁹F-chemische Verschiebungen in Verbindungen des Typs X=CF₂ und X=CRF

Verbindungen	Lit.
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ <p>-60,2 -67,0 -96,4</p>	1
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{CF}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ <p>-73,7 -22,5 -84,7</p>	
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ <p>-29,1 -44,4 -2,9</p>	188
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{As}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ <p>-11,4 -41,2 -6,0</p>	188
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>41,3</p>	1, 183
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>-23,0</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>49,4</p>	189, 183
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>59,7</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>41,4</p>	189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{F}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>25,6</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>33,6</p>	189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>34,4</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>21,6</p>	189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{Br}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>37,3</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>17,1</p>	1, 189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{I}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>36,6</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>18,4</p>	1, 189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CHCl}_2-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>20,9</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ p\text{-OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>14,5</p>	1, 189
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CHBr}_2-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>21,2</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cyclopropyl}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>32,5</p>	189, 2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>15,0</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Pyridine ring}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>41,1</p>	3, 2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>-76 -182</p>	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{F}-\text{C}-\text{CF}_2-\text{C}-\text{F} \end{array}$ <p>-111,6 20,2</p>	3, 2

Tab. 36 (Fortsetzung)

Verbindungen		Lit.
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -15,9	$\text{N}(\text{CF}_3)_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ +2,5	1, 2
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}\overset{\text{F}}{\underset{ }{\text{N}}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -20,0 -69,4	$\text{NF}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -11,5	1
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -7,8	 -18,3	1, 2
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -18,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -16,5	1
$\text{N}(\text{CF}_3)_2\text{-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -29,8	$\text{FO-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ -37 209	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ +46,6	$\text{Cl-S-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ +33,2	4, 2
$\text{OCN-S-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ +23,5	$\text{NCS-S-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-F}$ +43,5	1
$\text{F-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 40,5	$\text{CHF}_2\text{-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 57,5	183
$\text{Cl-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 98,8 94,0	$\text{CF}_3\text{-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 53,1	183, 1
$\text{Br-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 43,7	$\text{NC-}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C-F}$ 79	1

2.8 Verbindungen mit N-F-Bindungen

An Stickstoff gebundene F-Atome zeigen Signale zwischen $-155,6$ (NH_2F) und $+479$ ppm (ONF), wobei auch andere fluorierte Stickstoffoxide sich durch sehr hohe δ_{F} -Werte auszeichnen^{223–225}:

ONF	O ₂ NF	ONF ₃
479	221	367

Für die Serie $\text{NH}_{3-n}\text{F}_n$ wird δ_{F} wie bei den analogen Fluormethanen (s. Abschn. 2.4.1) mit zunehmender Anzahl der F-Atome größer^{226,227}, während man andererseits, im Gegensatz zu den Chlorfluormethanen, bei den Chlorfluoraminen die aufgrund der Elektronegativitäten erwartete Entschirmung beim Ersatz von Cl durch F beobachtet (vgl. auch die Reihe $\text{PCl}_{3-n}\text{F}_n$ in Abschn. 2.9):

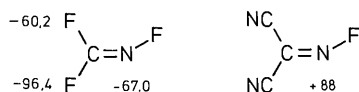
NH ₂ F	NHF ₂	NF ₃
-155,6	-11,2	+146,9
NCl ₂ F	NCIF ₂	
+128	+141,5	

Deutlich kleiner ist der Verschiebungsbereich für N-F-Verbindungen mit organischen Resten, für die eine charakteristische Abstufung der δ_{F} -Werte zu verzeichnen ist, die wieder der bei den analogen Alkylfluoriden ähnelt:

$$\delta_{\text{F}}(\text{RNHF}) < \delta_{\text{F}}(\text{R}_2\text{NF}) < \delta_{\text{F}}(\text{RNF}_2) \approx \delta_{\text{F}}(\text{R}_2\text{C}=\text{NF})$$

$\text{C}_2\text{F}_5\text{NHF}$	$(\text{CF}_3)_2\text{NF}$	CF_3NF_2	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NF}$
-136,3	-87,5	+15,5	+48,3

Beispiele für Verbindungen, in denen F-Atome an ein zweifach koordiniertes N-Atom gebunden sind, stellen insbesondere die N-Fluorimine $\text{RR}'\text{C}=\text{NF}$ dar (Tab. 43), deren ¹⁹F-chemische Verschiebungen bei Anwesenheit organischer Reste R und R' zwischen +10 und +90 ppm betragen, während elektronegative Gruppen wie F, Cl und NF_2 , aber auch OCH_3 Hochfeldverschiebungen bewirken mit δ_{F} -Werten zwischen -70 und 0 ppm [Ausnahme: $(\text{F}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NF}$ mit $\delta_{\text{F}} = +20,3$; s. Tab. 43]:

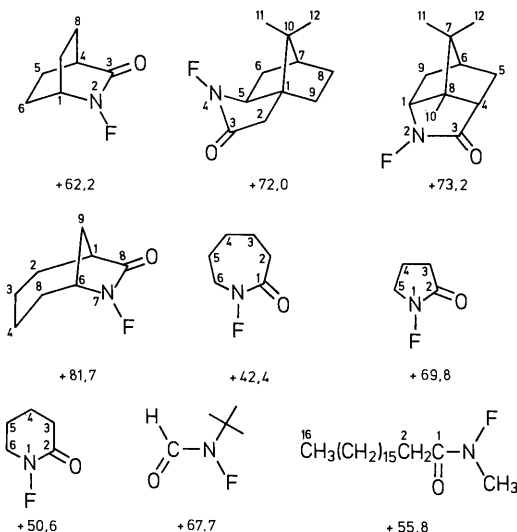


Für $\text{R} \neq \text{R}'$ können zwei Stereoisomere auftreten, deren Konfiguration sich nicht immer zweifelsfrei bestimmen läßt. Bei 1,2-Difluorethylen-analogen Verbindungen $\text{RCF}=\text{NF}$ wird zur stereochemischen Zuordnung die vicinale F,F-Kopplung herangezogen, für die die Relation $|^3J_{\text{F}}(\text{F},\text{F})| > |^3J_{\text{F}}^{\text{cis}}(\text{F},\text{F})|$ gilt (s. Abschn. 3.8.3). In Fällen mit $\text{R} = \text{CF}_3$ wurde in Analogie zum Perfluorpropylen die Konfiguration anhand der allylischen F,F-Kopplung ermittelt²²⁹.

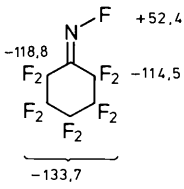
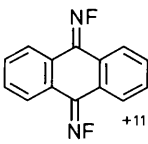
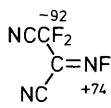
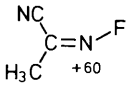
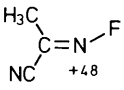
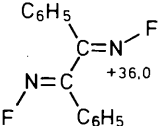
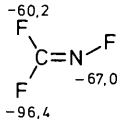
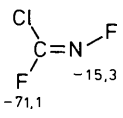
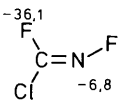
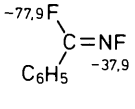
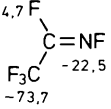
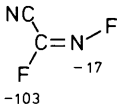
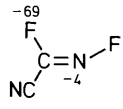
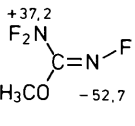
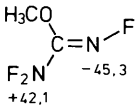
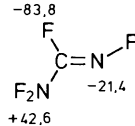
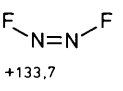
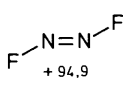
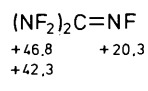
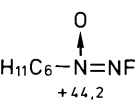
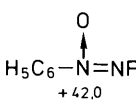
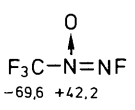
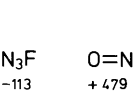
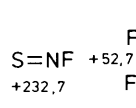
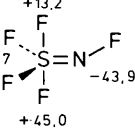
Fluoramine vom Typ RNHF zeigen sehr niedrige δ_{F} -Werte von -130 ± 15 ppm (Tab. 44). Beim Ersatz von H durch R', also beim Übergang von RNHF zu $\text{RR}'\text{NF}$, tritt erwartungsgemäß infolge des β -Effekts eines C-Atoms eine starke Entschirmung auf, wobei jedoch sowohl bei den offenkettigen als auch bei den zyklischen Verbindungen mit zunehmender Anzahl γ *syn*-ständiger C-Atome Hochfeldverschiebungen auftreten²³²:

$(\text{CH}_3)_2\text{NF}$ -24,5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NF}$ -53,0	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NF}$ -88,0
-24,6	-45,7	-96,2


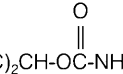
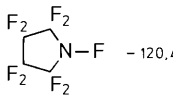
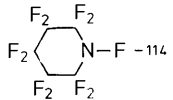
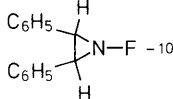
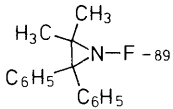
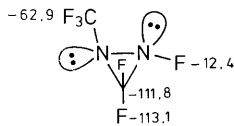
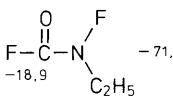
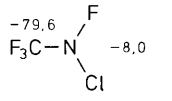
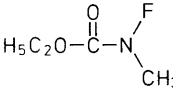
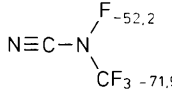
Zum Studium der Torsionswinkelabhängigkeit von $^3J(\text{F},\text{H})$ (s. Abschn. 3.2.3) wurden zahlreiche N-Fluoramide ¹⁹F-NMR-spektroskopisch vermessen²³³; ihre δ_{F} -Werte umfassen den Bereich von +42 bis +82:



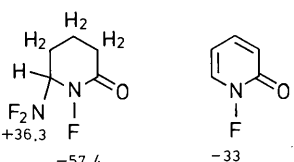
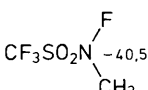
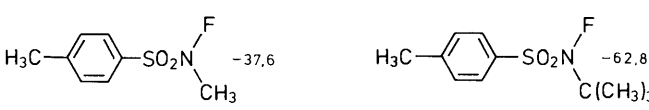
Tab. 43 ^{19}F -chemische Verschiebungen von N-Fluorimininen und anderen N-F-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Stickstoff

Verbindungen			Lit.
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NF}$ +25,6	$(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NF}$ -63,6 +48,3 -66,8	$(\text{NC})_2\text{C}=\text{NF}$ +88	228,2
			2
			2
			1
			1, 2
			
			229, 230
			223, 2
			1
			223, 1, 231

Tab. 44 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Verbindungen des Typs RNHF, R₂NF sowie RR'NF

Verbindungen		Lit.
CF ₃ NHF -74,2	-127,6	234
CClF ₂ NHF -77,0	-127,7	235
CF ₃ CF ₂ NHF -83,7 -111,2	-136,3	235
(F ₂ N) ₃ CNHF +26,4	-136,1	230
H ₃ COC(NF ₂) ₂ NHF +20,6	-138,9	229
H ₃ COC(CF ₃) ₂ NHF	-143,4	229
	-119,1	236
	-115,7	236
(CH ₃) ₂ NF	- 24,5	1
(F ₃ C) ₂ NF n. b.	- 87,5	227
(F ₃ CCF ₂) ₂ NF -83,2 -109,5	- 93,1	1
 -120,4	 -114	2
 -10,4		237
 -89		237, 238
 -71,4 -18,9	 -79,6 -8,0	2
 -57,2	 -52,2 -71,9	236, 239

Tab. 44 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
	3, 240a
	241
	242
$(\text{FSO}_2)_2\text{NF}$ -28,5	2

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen von F-Atomen in NF_2 -Gruppen liegen zwischen -11,2 (NHF_2) und +146,9 ppm (NF_3), wobei für organische Reste der relativ enge Bereich von +15 bis +60 ppm typisch ist; nur besonders elektronegative Substituenten wie F und Cl, aber auch OCH_3 und SCH_3 führen zu einer noch stärkeren Entschirmung (Tab. 45).

Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Messungen am Tetrafluorhydrazin zeigen, daß unter diesen Bedingungen zwei Rotamere im Verhältnis von ca. 1 : 1 vorliegen; die *gauche*-Form (*rac*) ist an ihrem Spektrum vom Typ AA'BB' erkennbar, welches vollständig analysiert wurde, während man für das *trans*-Rotamere ein Singulett erhält²⁴³.

Bei ionischen N-F-Verbindungen liegen Daten von Kationen mit N-Atomen niedrigerer Koordinationszahl vor sowie auch von Fluorammonium- und N-Fluorpyridinium-Ionen (Tab. 46). Das N_2F_3^+ -Ion, dessen Signale anhand der Kopplungen sowie der großen Linienbreite von F^B zugeordnet wurde, ist bei Raumtemperatur stabil und zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum auch bei 423 K keine Austauscheffekte²⁴⁴ (Abb. 14). Für die Fluorammonium-Ionen $\text{NH}_{4-n}\text{F}_n^+$ wird mit zunehmender Substitution von H durch F eine starke Tieffeldverschiebung beobachtet, während die $^1\text{J}(\text{F},\text{H})$ -Werte betragsmäßig abnehmen²⁴⁶. Die

δ_{F} -Werte 3- und 4-substituierter N-Fluorpyridinium-Ionen reagieren empfindlich auf die Art der Substituenten und lassen einen Zusammenhang mit den pK_s -Werten der entsprechenden Pyridine erkennen^{240b}.

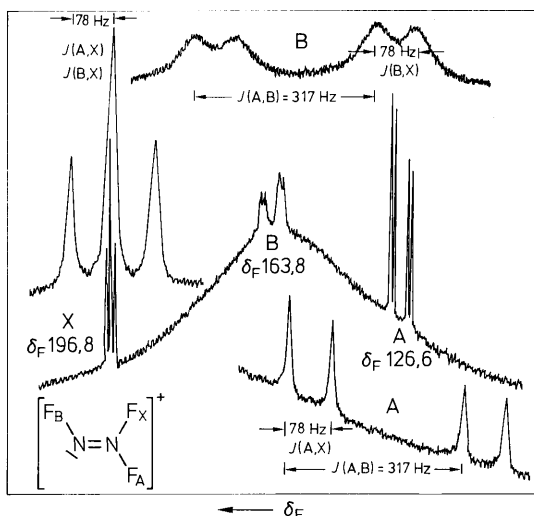
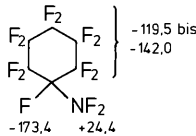
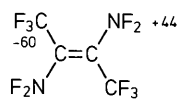
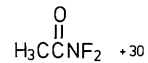
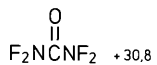
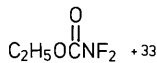


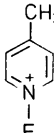
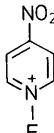
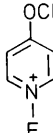
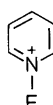



Abb. 14 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{N}_2\text{F}_3^+ \text{AsF}_6^-$ in BrF_5 bei 195 K²⁴⁴ (das sehr breite Untergrundsignal stammt von BrF_5 und AsF_6^- im Austausch)

Tab. 45 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Verbindungen mit NF₂-Gruppen

Verbindungen		Lit.
C ₂ H ₅ NF ₂	+52	1
(C ₆ H ₅) ₂ CHNF ₂	+48,6	
(C ₆ H ₅) ₃ CNF ₂	+32,4	1
H ₃ C-CH ₂ -CHF-NF ₂	-23,2	1
F ₃ CNF ₂	+18,5	2
F ₂ NNF ₂	+60,4	1
FO ₂ SNF ₂	+40,7	1
F ₃ CSNF ₂	+103,2	1
F ₃ CONF ₂	+124	1
F ₃ CCF ₂ CF ₂ NF ₂	+15,5	1
		
F ₂ NCF ₂ NF ₂	+19,3	1
C(NF ₂) ₄	+29,3	230
		2
		1
		1
		236

Tab. 46 ^{19}F -chemische Verschiebungen ionischer NF-Verbindungen

Verbindungen	Lit.
$[\text{N}=\text{NF}]^+ + 102,8$ $\left[\begin{array}{c} \text{F}^{\text{B}} \quad \text{F}^{\text{X}} \\ \quad \\ \text{N}=\text{N} \\ \quad \\ \text{F}^{\text{A}} \end{array} \right]^+ + 196,8$ $+163,8 \quad +126,6$	1, 244
$\text{ONF}_2^+ + 331$  $+56,0$	245, 247 a
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{N}^+\text{F} + 40$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}^+\text{F} + 75$ $(\text{CH}_2)_5$ $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+\text{F} + 77$ C_3H_7 $\text{H}_3\text{C}(\text{H})\text{C}=\text{N}^+\text{F} + 90,7$ C_6H_5	2
$\text{FCNF}^+ - 99, -105$ $\text{CF}_3\text{NH}_2\text{F}^+ - 74,5 \quad - 92,2$ $\text{NH}_3\text{F}^+ - 110,8$ $\text{NH}_2\text{F}_2^+ + 11,6$ $\text{NF}_4^+ + 213,5$	247 b, 246
 $48,8$  $40,1$  $54,2$  $27,4$  $50,0$  $0,8$	240 b

2.9 Verbindungen mit P-F-Bindungen

An Phosphor gebundene F-Atome zeigen wie die mit Kohlenstoff verknüpften eine große Variationsbreite der ^{19}F -chemischen Verschiebungen, wobei im Falle des Phosphors zusätzlich zu berücksichtigen ist, daß dieser drei- und fünfwertig sein und im letztgenannten Fall vier-, fünf- und sechsfach koordiniert auftreten kann (vgl. auch Bd. 3). Der Verschiebungsbereich erstreckt sich von ca. -220 bis über $+100$ ppm, wobei, wie die folgenden Daten zeigen, die niedrigsten Werte bei Tri- und die höchsten bei Hexakoordination des Phosphors gemessen werden:

$(\text{CF}_3)_2\text{PF}$	PF_3	PF_5	PF_6^-	PCl_5F^-
$-219,0$	$-34,0$	$-71,5$	$-71,0$	$+109,2$

2.9.1 Fluor-Verbindungen des drei- und vierfach koordinierten Phosphors

Geht man vom Dimethylfluorophosphan aus, beobachtet man bei Ersatz von CH_3 durch das elektronegative Fluor wie in den entsprechenden C-Verbindungen (s. Abschn. 2.4.1 und 2.4.3) eine signifikante Entschirmung. Auch Halogenfluorophosphate folgen dieser Tendenz wie z. B. auch die Stickstoff-Analoga $\text{NCl}_{3-n}\text{F}_n$, aber im Gegensatz zu den entsprechenden C-Verbindungen vom Typ $\text{CCl}_{4-n}\text{F}_n$:

$(\text{CH}_3)_2\text{PF}$	CH_3PF_2	PF_3
$-195,5$	$-92,9$	$-34,0$
PCl_2F	PClF_2	
$-55,8$	$-36,6$	
PBr_2F	PCl_2F	
$-70,4$	$-55,8$	

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen von Fluorophosphanen sind in Tab. 47 zusammengestellt.

Phosphorylfluoride (Tab. 48) weisen mit δ_F -Werten von -90 bis $+20$ einen kleineren Verschiebungsbereich als die entsprechenden Phosphane auf. Sie zeigen diesen gegenüber für Verbindungen mit Substituenten geringerer Elektronegativität, z. B. $R_2P(O)F$, Tieffeld- und für Verbindungen mit Substituenten höherer Elektronegativität, z. B. $P(O)F_3$ oder $(CH_3O)_2P(O)F$, Hochfeldverschiebungen bzw. Tieffeldverschiebungen geringeren Ausmaßes, z. B. $CH_3P(O)F_2$. Auch bei den Thiophosphorylfluoriden (Tab. 48) tritt, wieder im Vergleich zu den entsprechenden Phosphanen, eine ähnliche Tendenz in Erscheinung:

$(CH_3)_2PF$ -195,5	CH_3PF_2 -92,9	PF_3 -34,0
$(CH_3)_2P(=O)F$ -65,0	$CH_3P(=O)F_2$ -60,4	$P(=O)F_3$ -88,9
$(CH_3)_2PS$ -75,7	CH_3PS_2 -41,5	PS_3 -51,3
$(CH_3O)_2PF$ -63,4	CH_3OPF_2 -51,5	PF_3 -34,0
$(CH_3O)_2P(=O)F$ -87,0	$CH_3OP(=O)F_2$ -87,5	$P(=O)F_3$ -88,9
$(CH_3O)_2PS$ -48,5	CH_3OPS_2 -48,4	PS_3 -51,3

Diese qualitativen Ergebnisse lassen sich auch in quantitativer Form erfassen: zieht man als Parameter die Summe der Elektronegativitäten der Substituenten heran, resultieren für sowohl die Fluorophosphoryl- als auch Fluorthiophosphoryl-Verbindungen lineare Korrelationen mit δ_F ; die Steigungen sind dabei entgegengesetzt zum Elektronegativitätseinfluß (Abb. 15). Dieser Befund wird wie im Falle

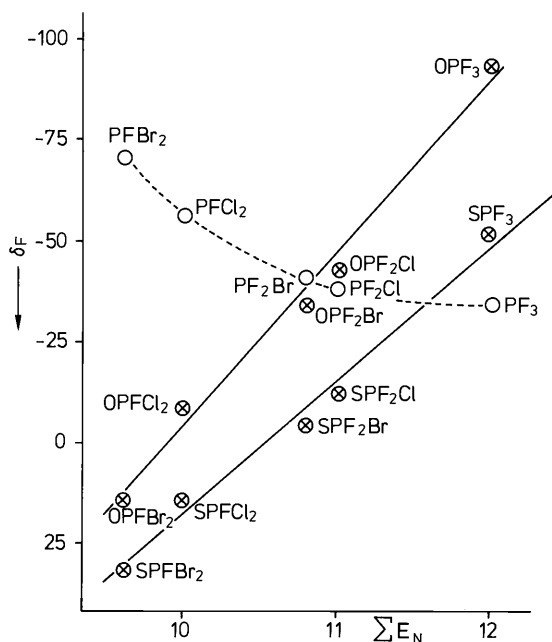


Abb. 15 Korrelation der δ_F -Werte mit der Summe der Elektronegativitäten der Substituenten in Phosphoryl- und Thiophosphorylfluoriden³²

Tab. 47 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Fluorophosphanen^{1, 248, 249} (P trikoordiniert)

Verbindungen	δ_F	Verbindungen	δ_F
$(CF_3)_2PF$	-219,0	Br_2PF	-70,4
$(CH_3)_2NPf(CH_3)$	-117,9	Cl_2PF	-55,8
$H_3COPF(C_6H_5)$	-111	PF_3	-34,0
$[(CH_3)_2N]_2PF$	-100,6		
$(H_3CO)_2PF$	-63,4		
CH_3-PF_2	-92,9	F_2POPF_2	-36,6
$C_6H_5-PF_2$	-92,3	F_2PSPF_2	-65
CF_3-PF_2	-104,1	IPF_2	-48
H_2P-PF_2	-91,2	$BrPF_2$	-40,1
F_2P-PF_2	-114,1	$ClPF_2$	-36,6
$(CH_3)_2N-PF_2$	-64,4		
H_3CO-PF_2	-51,5		
$C_6H_5O-PF_2$	-44,1		

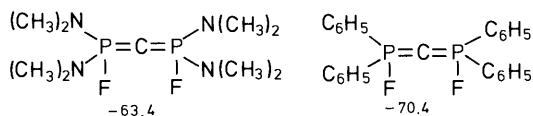
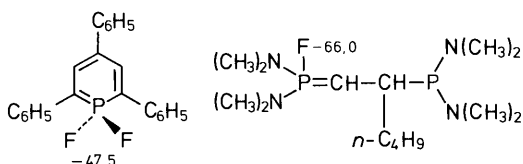
Tab. 48 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Fluorophosphoryl- und Fluorthiophosphoryl-Verbindungen^{1, 248} (P tetrakoordiniert)

Verbindungen	X=O	X=S
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	-65,0	-75,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}(\text{X})\text{F}$ CH_3	-66,5	-76,4
$(\text{CH}_3)_2\text{N-P}(\text{X})\text{F}$ CH_3	-60,0	-51,5
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	-82,9	-59,5
$(\text{HO})_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	-74,3	
$(\text{H}_3\text{CO})_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	-87	-48,5
$\text{Br}_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	16,1	31,3
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{X})\text{F}$	- 6,3	15,6
$\text{P}(\text{X})\text{F}_3$	-88,9	-51,3
$\text{CH}_3\text{-P}(\text{X})\text{F}_2$	-60,4	-41,5
$\text{CH}_2=\text{CH-P}(\text{X})\text{F}_2$	-66,2	-47,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}(\text{X})\text{F}_2$	-65,4	-46,1
$\text{HC}\equiv\text{C-P}(\text{X})\text{F}_2$	-55,5	
$(\text{CH}_3)_2\text{N-P}(\text{X})\text{F}_2$	-81,4	-51,5
$\text{HO-P}(\text{X})\text{F}_2$	-85,6	
$\text{H}_3\text{CO-P}(\text{X})\text{F}_2$	-87,5	-48,4
$\text{BrP}(\text{X})\text{F}_2$	-32,5	- 2,3
$\text{ClP}(\text{X})\text{F}_2$	-46,1	-15,9
$\text{P}(\text{X})\text{F}_3$	-88,9	-51,3

der Halogenfluorborane auf eine Erhöhung des Doppelbindungscharakters der P-F- bzw. B-F-Bindungen in den genannten Verbindungsreihen zurückgeführt³² (s. Abschn. 2.3, S. 6).

Vergleicht man schließlich Phosphoryl- und Thiophosphorylfluoride direkt miteinander, sind für die Thioverbindungen, mit Ausnahme der $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{F}$ -Verbindungen (R = Alkyl, Aryl), Verschiebungen zu niedrigerer Feldstärke festzustellen (s.a. Abb. 15).

Weitere Verbindungstypen, in denen Fluor an ein tetrakoordiniertes P-Atom gebunden ist, sind die λ^5 -Phosphinine²⁵⁰, die bislang seltenen Ylide²⁵¹ sowie die Carbodiphosphorane²⁵²,



ferner Phosphazene²⁵³ und Cyclopolyphosphazene mit $\text{F}_n\text{P}=\text{N}$ -Einheiten²⁵⁴ (Tab. 49); deren ^{19}F -NMR-Signale liegen in etwa in dem Bereich, der für Phosphorylfluoride mit einer $\text{P}(\text{O})\text{F}$ -Gruppierung üblich ist. Tab. 49 enthält ferner die ^{19}F -Daten einiger Phosphonium-Kationen^{251, 255–257}, bei den beiden zuletzt aufgeführten handelt es sich um Diphosphor-Zwitterionen, in denen also zusätzlich ein negativ geladenes, sechsfach koordiniertes Phosphoratom enthalten ist.

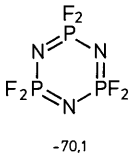
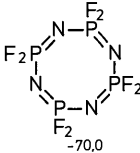
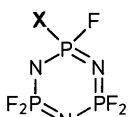
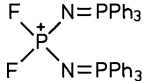
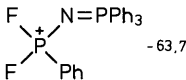
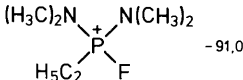
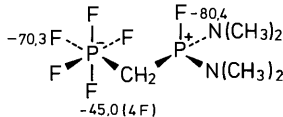
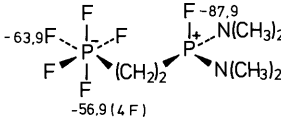
Für Phosphane ist die Bildung von Additionsverbindungen typisch, wie z. B. mit BH_3 . Die Verschiebungsänderungen $\Delta\delta_{\text{F}}$ gegenüber den freien Verbindungen

	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF-BH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2\text{-BH}_3$	$\text{PF}_3\text{-BH}_3$
δ_{F}	-89,3	-72,2	-56,6
$\Delta\delta_{\text{F}}$	+11,3	-6,9	-22,6

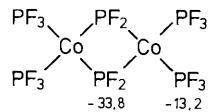
zeigen hinsichtlich des Substituenteneinflusses eine gewisse Parallelität zu denen der Phosphorylfluoride, d. h. abnehmende Tieffeld- bzw. zunehmende Hochfeldverschiebung bei größer werdender Elektronegativität der P-Substituenten.

Fluorophosphane $\text{PR}_{3-n}\text{F}_n$, besonders häufig PF_3 , sind typische Liganden in Übergangsmetallkomplexen (Tab. 50), z. B. in binären Komplexen $\text{M}(\text{PF}_3)_n$, in mehrkernigen, z.T. noch PF_2 -Brücken enthaltenden Komplexen, in Hydrido- und Halogeno-Komplexen, ferner in Alken-, Aren-, Allyl-, Cyclopentadienyl- und schließlich Carbonyl-Komplexen. In den meisten Fällen findet man für alle diese Verbindungstypen Tieffeldverschiebungen gegenüber dem freien Liganden (PF_3 : $\delta_{\text{F}} = -34,0$), die bis über $\Delta\delta_{\text{F}} = +40$ ppm betragen können.

Tab. 49 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Phosphazenen und Phosphonium-Verbindungen (P tetrakkoordiniert)

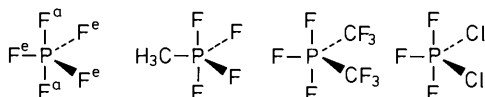
Verbindungen		Lit.	
$\text{ClF}_2\text{P}=\text{NSO}_2\text{Cl}$ -50,4	$\text{F}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Cl}$ -84,6		
$[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{P}(\text{F})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ -77,8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{F})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ -71,5	253	
 -70,1	 -70,0	 -30,7; (X = Cl) -19,6; (X = Br) -70,2; (X = Cl) -70,0; (X = Br)	1, 254
PH_3F^+ -68,2	PH_2F_2^+ -109,2	PHF_3^+ -73,3	255
$\text{F}-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ -86,7	 -59,6		256
$\text{F}-\text{P}^+\text{Cl}_3$ -7,9	 -63,7	 -91,0	256, 248
 -70,3 (F) -80,4 (F) -45,0 (4 F)	 -63,9 (F) -87,9 (F) -56,9 (4 F)	251	

Tab. 50 ^{19}F -chemische Verschiebungen und $^1\text{J}(\text{P},\text{F})$ -Werte von Übergangsmetallkomplexen mit PR_2F -, PRF_2 - und PF_3 -Liganden²⁵⁷

Verbindungen	δ_{F}	$^1\text{J}(\text{P},\text{F})$ [Hz]
$\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{CH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}\}_3$	-77,7	
$\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{F}_2\}_3$	-29,2	
$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{H})_4$	-77,1	
$\text{Ni}\{\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{F}_2\}_4$	-38,8	
$\text{Mo}(\text{PF}_3)_6$	+ 2,6	1246
$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$	+ 8,4	1271
$\text{Os}(\text{PF}_3)_5$	+ 8,0	1250
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$	-16,8	1347
$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$	-14,9	1350
		
$\text{OsH}_2(\text{PF}_3)_4$	<i>trans</i> : -6,6 <i>cis</i> : -7,8	1275 1225
$\text{IrH}(\text{PF}_3)_4$	<i>a</i> : -20,3 <i>e</i> : -15,6	
$\text{PdCl}_2(\text{PF}_3)_2$	-34,5	1383
$\text{Cr}(\text{PF}_3)_2$ (Cyclohexadien-1,3)	- 0,7	1250
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6)$	+ 0,4	1305
$\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PF}_3)_3$	-10,7	1268
$\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PF}_3)_2$	- 1,1	1308
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PF}_3$	- 2,1	1315
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3$	- 3,0	1300
$\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PCl}_3)_3$	-24,3	1359
$\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{Et})_3$	-15,6	1320 (PF_3)
$\text{OsCl}_2(\text{PF}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$	-32,9	1453
$\text{Hg}_2(\text{PF}_3)(\text{AsF}_6)_2$	-47,7	1555
$\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{CF}_3$	-50,1	1319

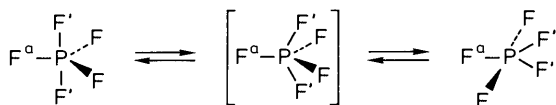
2.9.2 Fluor-Verbindungen des fünf- und sechsfach koordinierten Phosphors

Phosphorane weisen die Struktur einer trigonalen Bipyramide auf mit chemisch unterschiedlichen F-Atomen in axialer (apicaler) bzw. äquatorialer Position:



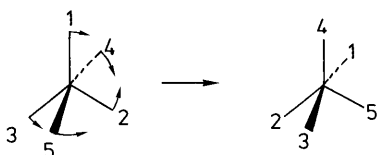
Trotz dieser Nichtäquivalenz beobachtet man jedoch bei den genannten Verbindungen bei Raumtemperatur nur ein ^{19}F -NMR-Signal, bedingt durch einen raschen Austausch der unterschiedlichen Typen von F-Atomen. Dieser erfolgt z. B. im Falle von PF_5 über die Berry-Pseudorotation (BPR, vgl. Si-F-Verbindungen sowie die Diskussion in Bd. 3), bei der ohne Bindungsbruch und -bildung die axialen und die äquatorialen F-Atome paarweise ihre Position vertauschen^{258–260}. Nach SCF-MO-Rechnungen beträgt die Barriere der Pseudorotation im PF_5 20 kJ/mol, und ab-initio-Rechnungen führen zu dem Ergebnis, daß sich $\delta(\text{F}^a)$ und $\delta(\text{F}^e)$ nur sehr wenig unterscheiden ($\Delta\delta_{\text{F}} \approx 7$ ppm); darin wird eine der möglichen Ursachen dafür gesehen, daß sich auch bei 197 K

keine getrennten Signale für F^a und F^e beobachten ließen²⁶¹.



Bei substituierten Phosphoranen gilt die „Polaritätsregel“, nach der der Ligand mit dem höheren σ_F -Wert die apicale und der mit dem geringeren Wert die äquatoriale Position bevorzugt („Apicophilie“²⁶²; s. auch Bd. 3). So zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum von P(CH₃)₂F₃ auch bei 373 K zwei Signale im Verhältnis 2:1, da der BPR-Mechanismus energetisch nicht begünstigt ist.

In anderen Fällen, bei denen zwar ein Austausch erfolgt, der BPR-Mechanismus aber zu ungünstigen Isomeren führen würde, z. B. bei PCl₂F₃, wird der Turnstile-Rotation-Mechanismus (TR-Mechanismus) diskutiert. Bei ihm rotieren ein axialer und ein äquatorialer Ligand als Paar gegenüber den übrigen drei Liganden im entgegengesetzten Sinn^{258,259}.



Unter diesen Gesichtspunkten lassen sich nun die in Tab. 51 aufgeführten Daten verstehen. So beobachtet man z. B. in der Reihe der Fluormethylphosphorane für (CH₃)₂PF₃ zwei Signale und im Falle von (CH₃)₃PF₂ eine Linie mit einem δ_F -Wert von $-4,8$, was für eine Struktur mit zwei axialen F-Atomen spricht. Andererseits tritt beim CH₃PF₄ auch bei sehr tiefen Temperaturen nur ein Signal auf, das in seiner Lage dem Mittelwert je zweier axialer und äquatorialer F-Atome entspricht.

Mit anderen Substituenten (s. Tab. 51) ist zwar deren Einfluß auf δ_F zu erkennen, aber stets gilt $\delta(F^a) > \delta(F^e)$; für die $^1J(P,F)$ -Werte wird die umgekehrte Relation, d. h. $^1J(P,F^e) > ^1J(P,F^a)$ beobachtet.

Beim Br₂PF₃ (und Cl₂PF₃, s. Tab. 51) läßt sich sowohl das gemittelte Raumtemperatur- als auch das Tieftemperaturspektrum des statischen Moleküls erhalten; der Mittelwert entspricht dabei genau der Erwartung²⁶⁶:

$$\begin{aligned}\delta_F &= 1/3 \cdot \delta(F^e) + 2/3 \cdot \delta(F^a) \\ &= 1/3 \cdot (-34) + 2/3 \cdot (+104) = -11 + 69 \\ &= +58\end{aligned}$$

Die Aktivierungsparameter dieser und anderer Fluorophosphorane sind in Bd. 3, Tab. 25, sowie in Lit.²⁶⁰ zu finden.

Diphenyloxytrifluorphosphoran gehört ebenfalls zu den Verbindungen, die bei Raumtemperatur ein gemitteltes Spektrum ($\delta_F = -57,0$) und bei tiefen Temperaturen das der fixierten Spezies liefern (s. Bd. 3, Abb. 30). Bei Phosphoranen des Typs R₃PF₂ schließlich ist es unmöglich, aufgrund von DNMR-Messungen zwischen der statischen und der dynamischen Struktur zu unterscheiden²⁶⁴.

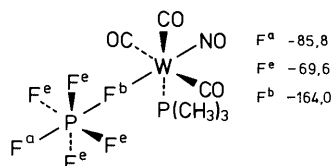
Die ¹⁹F-NMR-Daten zyklischer Fluorophosphorane, u. a. der Diazaphosphetidine^{253,268}, sind in Tab. 52 zusammengestellt.

Spezies mit sechsfach koordiniertem Phosphor sind die Anionen der allgemeinen Formel PR_{6-n}F_n⁻ mit Oktaederstruktur (Tab. 53).

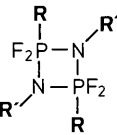
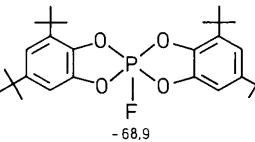
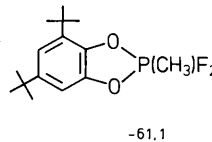
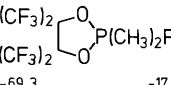
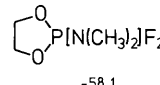
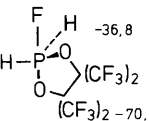
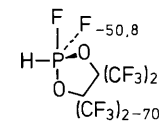
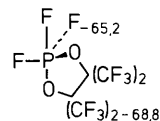
Wie bei den komplexen Anionen z. B. des Si, Ge oder Sn beschrieben (s. Abschn. 2.5–2.7), lassen sich aus Anzahl, Intensität und Aufspaltungsmuster strukturelle Rückschlüsse ziehen, und ferner besteht ebenfalls Additivität der Substituenteneffekte entsprechend den Gl.(9) bzw. (10)²⁷⁴ (S. 68 bzw. 70). Für R = Cl, N₃ und CN haben die ermittelten Inkremente C und T bei *cis*- bzw. *trans*-Anordnung folgende Werte (Grundwert $\delta_F^o = -71,0$ für PF₆⁻):

	C	T
Cl	+45,2	-4,1
N ₃	+12,1	+0,4
CN	+23,4	-4,3

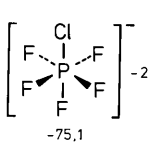
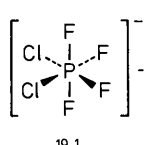
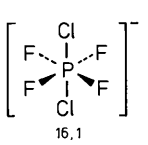
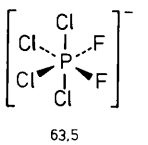
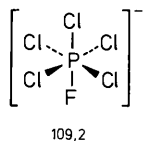
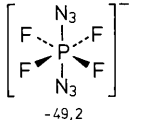
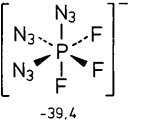
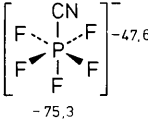
Der folgende Komplex stellt das erste Beispiel eines koordinierten PF₆⁻-Anions dar, in dem das Brücken-F-Atom, das axiale und die vier äquatorialen F-Atome bei 185 K getrennte ¹⁹F-NMR-Signale liefern; bei Raumtemperatur liegt der Ligand als PF₆⁻ mit raschem Austausch der F-Atome vor^{276a}:



Tab. 52 ¹⁹F-chemische Verschiebungen zyklischer Fluorophosphorverbindungen

Verbindungen	Lit.																		
<div><table><thead><tr><th>R</th><th>R'</th><th>δ_F</th></tr></thead><tbody><tr><td>F</td><td>CH₃</td><td>-78,9</td></tr><tr><td>Cl</td><td>CH₃</td><td>-35,6</td></tr><tr><td>(CH₃)₂N</td><td>C₆H₅</td><td>-54,4</td></tr><tr><td>C₆H₅</td><td>C₆H₅</td><td>-53,8</td></tr><tr><td>n-C₄H₉O</td><td>C₆H₅</td><td>-68,8</td></tr></tbody></table></div>	R	R'	δ _F	F	CH ₃	-78,9	Cl	CH ₃	-35,6	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	-54,4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-53,8	n-C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	-68,8	268
R	R'	δ _F																	
F	CH ₃	-78,9																	
Cl	CH ₃	-35,6																	
(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅	-54,4																	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-53,8																	
n-C ₄ H ₉ O	C ₆ H ₅	-68,8																	
<div> - 68,9<div> - 61,1</div></div>	269																		
<div> - 69,3 - 17,0<div> - 58,1</div></div>	270, 271																		
<div> - 36,8 (CF₃)₂ - 70,3<div> - 50,8 (CF₃)₂ - 70,1<div> - 65,2 (CF₃)₂ - 68,8</div></div></div>	272																		

Tab. 53 ¹⁹F-chemische Verschiebungen fluorierter komplexer P(V)-Anionen (P hexakoordiniert)

Verbindungen	Lit.
$(C_6H_5)_4PF_2^-$ $C_6H_5PF_5^-$ $C_2H_5PF_5^-$ PF_6^- -80,6 -62,3 (1F ^a) -57,5 (1F ^a) -71,7 -59,2 (4F ^b) -56,0 (4F ^b)	273, 256, 248
 -25,6 -75,1  -29,3 19,1  16,1	274
 63,5  109,2	274
 -49,2  -39,4  -47,6 -75,3	274

Tab. 53 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
$\left[\begin{array}{c} 12,2 \\ \text{F} \\ \text{Cl} \text{---} \text{P} \text{---} \text{F} \\ \text{Cl} \text{---} \text{CN} \end{array} \right]^- \quad -17,6$ $\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{Cl} \text{---} \text{P} \text{---} \text{F} \\ \text{NC} \text{---} \text{F} \end{array} \right]^- \quad -6,8$ $\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{NC} \text{---} \text{P} \text{---} \text{F} \\ \text{NC} \text{---} \text{CN} \end{array} \right]^- \quad -9,6$ $\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{F} \text{---} \text{P} \text{---} \text{F} \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CF}_3)_2 \end{array} \right]^- \quad -49,9$ $\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{F} \text{---} \text{P} \text{---} \text{F} \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CF}_3)_2 \end{array} \right]^- \quad -61,0$ $\left[\begin{array}{c} (\text{CF}_3)_2 \\ \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \text{F} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CF}_3)_2 \end{array} \right]^- \quad -44,3$ $\left[\begin{array}{c} (\text{CF}_3)_2 \\ \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \text{F} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CF}_3)_2 \end{array} \right]^- \quad -66,7 \text{ bis } -68,0$	<p>275</p> <p>272</p>

2.10 Verbindungen mit As-F-, Sb-F- und Bi-F-Bindungen

Betrachtet man analoge Verbindungen mit M-F-Bindungen (M = As, Sb und Bi) und bezieht die entsprechenden P-F-Verbindungen (s. Abschn. 2.9) mit ein, erkennt man als allgemeine Tendenz eine zunehmende Abschirmung beim Übergang vom Phosphor über Arsen und Antimon zum Bismut als Zentralatom, die drei-, vier-, fünf- und sechsfach koordiniert auftreten können:

	P	As	Sb	Bi	Lit.
MF ₃	-34,0	-41,5	-52,6		1
(C ₆ H ₅) ₃ MF ₂	-39,5	-86,1	-146,3	-158,7	277
(C ₆ F ₅) ₃ MF ₂	1,8	-22,0	-79,7	-64,1	277, 278
MF ₅	-71,5	-65,2	-114,0		1
MF ₆ ⁻	-71,0	-64,3	-121,7	-42,6	274, 279, 280

Besonders groß ist danach der Unterschied zwischen den δ_F -Werten entsprechender As- und Sb-Verbindungen mit Pentakoordination, der 50 bis 60 ppm beträgt.

Die meisten Daten stammen von As-F-Verbindungen, die zusammen mit denen weiterer Sb-F-Verbindungen in Tab. 54 zusammengestellt sind.

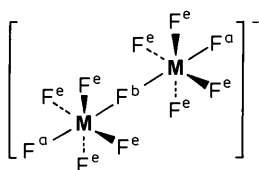
Bei Pentakoordination des Zentralatoms liegt wie im Falle vergleichbarer P-Verbindungen eine trigonale Bipyramide vor (s. Abschn. 2.9), und entsprechend treten in Verbindungen des Typs R₂MF₃ unterschiedliche Signale für die axialen (apicalen) und die äquatorialen F-Atome auf^{277,283}.

Analoge Befunde gelten auch für oktaedrische Komplexe wie die Anionen MR_{6-n}F_n⁻ sowie für Donor-Komplexe. Bei ihnen läßt sich häufig aus den Signalintensitäten und -multiplizitäten die Struktur eindeutig ermitteln. Dazu kommt ferner die Möglichkeit, auf der Grundlage der Additivität der Substituenteneffekte wie im Falle anderer oktaedrischer Komplexe, z. B. des Ge, Sn oder P, nach Gl.(9) (S. 68) eine Abschätzung der ¹⁹F-chemischen Verschiebung vorzunehmen, z. B. für die Reihe MCl_{6-n}F_n⁻ (Tab. 54). Mit As bzw. Sb als Zentralatom beträgt der Grundwert δ_F^o -64,3 bzw. -121,7 (δ_F -Werte der Anionen AsF₆⁻ bzw. SbF₆⁻); dazu sind dann die folgenden Inkremente T und C für ein *trans*- bzw. *cis*-ständiges Cl-Atom zu addieren²⁷⁹:

	C	T
Cl(As)	+51,8	+3,2
Cl(Sb)	+55,7	+5,9

Mit diesen Daten ergibt sich für *cis*- $\text{AsCl}_4\text{F}_2^-$ ein berechneter Wert von +94,3 ppm, der dem experimentellen von +98,0 nahe kommt.

Beispiele für Verbindungen mit einem Brücken-F-Atom sind die Anionen $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ und $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ sowie der Komplex $\text{SbF}_5\text{-FCH}_3$ (s. Abb. 16), deren Strukturen aus ihren ^{19}F -NMR-Spektren abgeleitet wurden^{286,287}.



M	As	Sb
F ^a	-85,0	-131,2
F ^e	-48,6	-109,1
F ^b	-21,1	-89,4

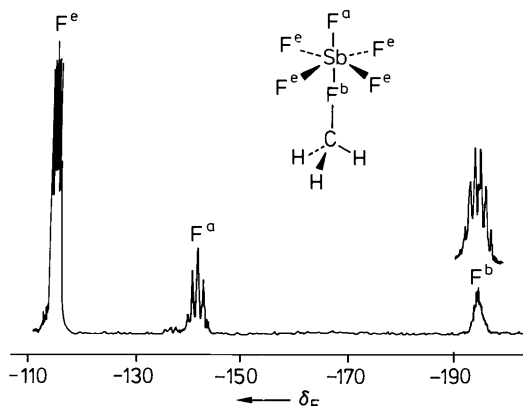
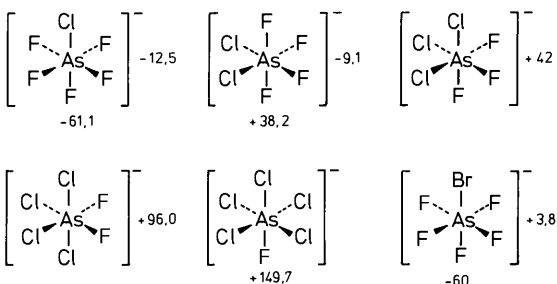


Abb. 16 ^{19}F -NMR-Spektrum des Komplexes $\text{SbF}_5\text{-FCH}_3$ ²⁸⁷ (in SO_2F_2 , 148 K)

Tab. 54 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Verbindungen mit As-F- und Sb-F-Bindungen

Verbindungen			Lit.
AsF_3 -40,4	AsClF_2 -49,0	AsCl_2F -67,4	2
$\text{F}_2\text{AsOAsF}_2$ -43,7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_2$ -62,8		1, 281
$(\text{CH}_3)_3\text{AsF}_2$ -53,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$ -106,1		282
$(\text{CH}_3)_3\text{AsClF}$ -77,4	$(\text{CH}_3)_3\text{SbClF}$ -110,9		282
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{AsF}_2$ -76,0	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SbF}_2$ -126,6		282
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_3)\text{F}_2$ -78,0	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{F}_2$ -127,7		283
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_3$ -72,3 (2 F ^a) -94,9 (1 F ^e)	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AsF}_3$ -11,9 (2 F ^a) -88,5 (1 F ^e)		283, 277
$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsF}_4$ -64,5	$\text{C}_6\text{F}_5\text{AsF}_4$ -25,1		284, 277
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_3]^-$ -34,3 (2 F ^a) +12,4 (1 F ^e)	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_3]^-$ -87,0 (2 F ^a) -52,8 (1 F ^e)		285



279

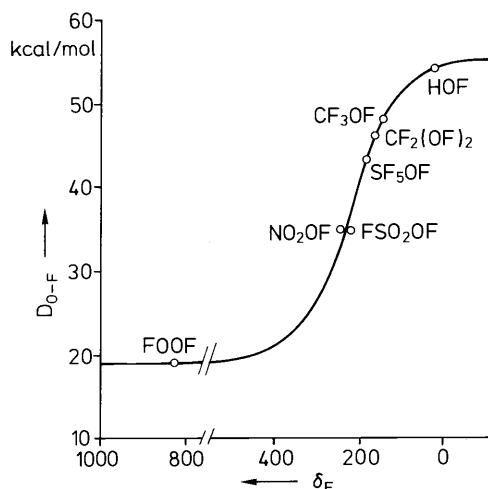
279

Tab. 54 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{F} - \text{Sb} - \text{F} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^-$ -85,2 -120	279
$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{Cl} - \text{Sb} - \text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array} \right]^-$ -80,2 -50,4	
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Sb} - \text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array} \right]^-$ -47	
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Sb} - \text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array} \right]^-$ -11	279
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} - \text{Sb} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array} \right]^-$ +25,0	

2.11 Verbindungen mit O-F-Bindungen

Die δ_{F} -Werte von Fluoroxy-Verbindungen (Hypofluoriten) umfassen den Bereich von +130 bis +825 ppm und zeigen eine Korrelation mit O-F-Bindungsenergien (Abb. 17), die aus gemessenen Aktivierungsenergien und O-F-Valenzschwingungsfrequenzen ermittelt wurden^{288b} (Tab. 55).

**Tab. 55** ^{19}F -chemische Verschiebungen von Verbindungen mit O-F-Bindungen

Verbindungen	Lit.
CF_3OF 147,1 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$ 139,4 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 159,2 O_3ClOF 219,4	288 a
FCOF 209,0 FSO_2OF 249,0 F_5SOF 189,0	288 a
O_2NOF 220 FOOF 825 HOF 21	288 b
FOF 253 CH_3OF 120,3 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{F}$ 168 H_2OF^+ 68,0	289, 290 a, 290 b

2.12 Verbindungen mit S-F-Bindungen

An Schwefel gebundene F-Atome zeigen ebenfalls einen sehr großen Verschiebungsbereich von nahezu 600 ppm, wie die folgenden extremen Beispiele zeigen^{291,292}.

**Abb. 17** Bindungsenergien $D_{\text{O-F}}$ als Funktion der δ_{F} -Werte von Fluoroxy-Verbindungen^{288b}

Die Ursache ist in der Tatsache zu sehen, daß Schwefel in den verschiedensten Oxidationsstufen und mit den verschiedensten Koordinationszahlen auftreten kann.

Dies wird bereits bei den Schwefelfluoriden deutlich, die δ_F -Werte zwischen -204 und $+88$ sowie eine große strukturelle Vielfalt aufweisen^{293–295}. Die im gasförmigen Zustand gemessenen ¹⁹F-chemischen Verschiebungen weichen von den in Lösung erhaltenen um bis zu 7 ppm ab²⁹⁴ (Tab. 56).

In Tab. 56 sind ferner die mit Hilfe des ab-initio-Verfahrens IGLO berechneten δ_F -Werte aufgeführt, die die experimentellen Daten

meist recht gut wiedergeben²⁹⁶. So wurde für SF₂ eine ¹⁹F-chemische Verschiebung von $-182,0$ vorhergesagt, während die erst kürzlich durchgeführte Messung $\delta_F = -167$ ergab²⁹⁴.

Die im Vergleich zum SiF₄ und PF₃ stärkere Abschirmung der F-Atome im SF₂ wird durch einen höheren Doppelbindungscharakter erklärt. Dieser ist in der Verbindung CF₃SF noch größer, und entsprechend nimmt die Abschirmung mit $\delta_F = -351$ noch drastisch zu²⁹⁴ [vgl. (CF₃)₂CFSF, S. 87].

Strukturinformationen lassen sich häufig direkt aus den ¹⁹F-NMR-Spektren erhalten. So

Tab. 56 Strukturen und ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Schwefelfluoriden

Struktur	Formel	Symmetrie	$\delta_F(\text{fl.})^{294}$	$\delta_F(\text{gasf.})^{294}$	$\delta_F(\text{theor.})^{296}$
	S ₂ F ₂	C ₂	$-123,2$ (223 K)	$-128,8$	$-170,2$
	SSF ₂	C _s	$+79,0$ (223 K)	$+77,8$	$+56,5$
	SF ₂	C _{2v}		$-167,0$	$-182,0$
	F ₃ SSF	C ₁	F ^a , F ^b , F ^c : $+53,2$; $+5,7$ $-26,3$ $-204,1$ (F ^d) (173 K)	$+54,9$; $+7,0$ $-24,7$ $-211,1$	$+46,6$; $+5,7$ $-41,7$ -222
	SF ₄	C _{2v}	$+88,4$ (2 F ^a) $+34,1$ (2 F ^b) (223 K)	$+93,0$ $+34,2$	$+99,4$ $+28,9$
	SF ₆	O _h	$+56,5$ (223 K)	$+54,9$	$+77,5$
	S ₂ F ₁₀	D _{4d}	$+53,6$ (2 F ^a) $+57,3$ (8 F ^b) (Lit. ²⁹⁵)		

beobachtet man für F_3SSF , das das Dimere des flüchtigen und nur in der Gasphase beobachtbaren Schwefeldifluorids SF_2 darstellt, bei Tieftemperatur-NMR-Messungen vier verschiedene Signale (Abb. 18); dies beweist, daß die Struktur der Verbindung keinerlei Symmetrie besitzt (s. Tab. 56). Andererseits zeigt SF_4 , ebenfalls bei tieferen Temperaturen, zwei Triplets mit einem $^2J(\text{F},\text{F})$ -Wert von 79,9 Hz (A_2B_2 -Spinsystem), so daß eine C_{2v} -Struktur nahegelegt wird. Die Auswertung der temperaturabhängigen Spektren, die von der sorgfältig gereinigten Probe aufgenommen wurden, befindet sich im Einklang mit der Annahme, daß ein intramolekularer Austauschprozeß nach dem Mechanismus der Berry-Pseudorotation vorliegt²⁹⁹. Den axialen F-Atomen mit längeren S-F-Bindungen wird das Signal bei +88,4 und den äquatorialen die Absorption bei +34,1 zugeordnet, in Übereinstimmung auch mit theoretischen Rechnungen³⁰⁰ und mit ^{34}S - sowie ^{33}S -Isotopeneffekten auf ^{19}F -chemische Verschiebungen³⁰¹ (s. Abb. 18 sowie Tab. 56).

Insgesamt sind also für F-Atome, die an ein S-Atom der Koordinationszahl 2 gebunden sind, sehr niedrige, stark negative δ_{F} -Werte typisch, während bei S-F-Verbindungen mit Schwefel in höheren Oxidationsstufen und mit höheren Koordinationszahlen hohe, überwiegend positive δ_{F} -Werte anzutreffen sind.

Daten von Sulfenylfluoriden und Fluorpolysulfanen (Koordinationszahl 2) sind in Tab. 57 zusammengestellt.

S-F-Verbindungen mit einem dreifach koordinierten S-Atom, die sich also vom $\text{F}_2\text{S}=\text{S}$ ab-

Tab. 57 ^{19}F -chemische Verschiebungen von S(II)-Verbindungen mit S-F-Bindungen

Verbindungen	δ_{F}	Lit.
F_3CSF -57	-351	293
$(\text{CF}_3)_2\text{CFSF}$ -73,4 -158,4	-360	291
66,4 (1 F) 55,0 (4 F) $\text{F}_5\text{S} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CFSF}$	-329,5	297
F_3C -73,8 -125,0		
F_2ClCSF -45	-297	293
FCl_2CSF -31	-265	293
CH_3OSF	-261,0	509
FSSF	-123,2	293
ClSSF	-172	293
FSSSF	-200,5	293
$\text{F}_2\text{NCCl}_2\text{SF}$ +53	-270	293
F_3SSSF +65,2 +64,4 -31,0	-204,2	298

leiten, weisen eine höhere Abschirmung als der Grundkörper auf (Tab. 58). Hervorgehoben seien zwei Verbindungen mit chemisch nicht äquivalenten F-Atomen: beim $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SF}_2$ treten im Einklang mit der Struktur zwei CF_3 -Signale²⁹⁷ auf, während im zweiten Beispiel wegen der sp^2 -Hybridisierung

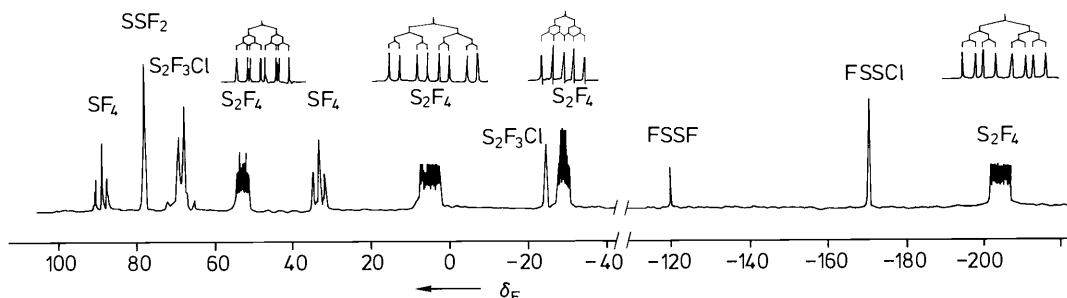
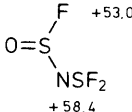
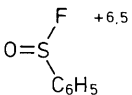


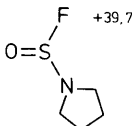
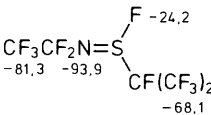
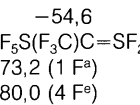
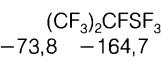

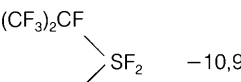
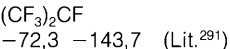
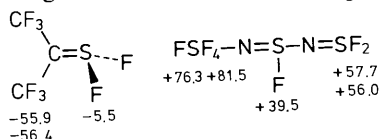


Abb. 18 ^{19}F -NMR-Spektrum einer Mischung von Schwefeldifluoriden und Schwefelchlorfluoriden²⁹³ (173 K; Signale von F_3SSF gedehnt)

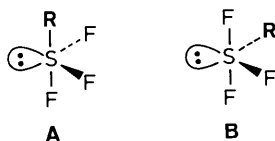
Tab. 58 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von S(IV)-Verbindungen mit S-F-Bindungen

Verbindungen		Lit.	
S trikoordiniert			
O=SF ₂	+74,5		293, 302
S=SF ₂	+79,5		293
C ₆ H ₅ CH ₂ N=SF ₂	+67,4		303, 304
 +53,0	+58,4		302, 303
F ₅ SN=SF ₂ 70,3 (1 F ^a) 83,7 (4 F ^e)	+52,7		1
 -54,6 73,2 (1 F ^a) 80,0 (4 F ^e)	-3,6		297
S tetrakoordiniert			
CH ₃ SF ₃	+60 (2 F ^a) -51 (1 F ^e)		305
CF ₃ SF ₃	+52 (2 F ^a) -48 (1 F ^e)		305
C ₆ H ₅ SF ₃	+72 (2 F ^a) -26 (1 F ^e)		305
C ₆ F ₅ SF ₃	+75,1 (2 F ^a) -50,5 (1 F ^e)		306
 -73,8 -164,7	+62 (2 F ^a) -53,8 (1 F ^e)		291
[CH ₃ CH ₂] ₂ N-SF ₃	+54,0 (2 F ^a) +34,4 (1 F ^e)		307
 -204,1	+53,2 + 5,7 -26,3		293
ClSSF ₃	+70,8 +67,6 -22,4		293
(CH ₃) ₂ SF ₂	+0,1		308
(C ₆ H ₅) ₂ SF ₂	+6,8		309

am Stickstoff zwei chemisch verschiedene, an Schwefel gebundene F-Atome vorliegen³⁰²



Die Sulfurane RSF_3 mit trigonal-bipyramidaler Struktur weisen sämtlich zwei ^{19}F -Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 mit einer Verschiebungsdifferenz von z.T. über 100 ppm zwischen den axialen (apicalen) und äquatorialen F-Atomen auf. Aufgrund der geringen Apicophilie der CH_3 -Gruppe (s. Abschn. 2.9 sowie Lit.²⁶²) wird der Verbindung CH_3SF_3 die Struktur **B** zugeschrieben, die wegen der Konsistenz der NMR-Daten auch für die übrigen Derivate angenommen wird. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von CF_3SF_3 zeigt bis 348 K keinerlei Veränderung, so daß die Barriere ΔG^\ddagger eines eventuellen F-Austausches > 71 kJ/mol betragen muß³⁰⁵.



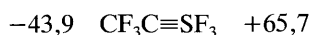
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_3$ (**B** mit $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$) zeigt beim Abkühlen temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Spektren, die vollständig analysiert wurden und Kopplungen zwischen den F-Atomen am Schwefel und denen am Phenyl-Ring erkennen lassen; das dynamische Verhalten wird auf die behinderte Rotation um die C-S-Bindung zurückgeführt³⁰⁶.

Die δ_{F} -Werte der Derivate vom Typ R_2SF_2 liegen mit Werten von -15 bis $+10$ ppm zwischen denen der axialen und äquatorialen F-Atome in den Sulfuranen, so daß auf das Vorliegen eines raschen Austausches geschlossen wird²⁸⁴.

In Schwefel(VI)-Verbindungen tritt das S-Atom meist tetra-, penta- oder hexakoordiniert auf; die entsprechenden S-F-Verbindungen haben sämtlich positive ^{19}F -chemische Verschiebungen im Bereich von $+20$ bis $+150$ ppm, wobei Werte > 110 im allgemeinen nur bei Anwesenheit von Cl- oder Br-Substituenten beobachtet wurden (s.u.).

S-F-Verbindungen mit einem tetrakoordinierten S(VI)-Atom (Tab. 59) lassen sich formal vom O_2SF_2 mit einer verzerrten Tetraeder-

struktur ableiten ($\delta_{\text{F}} = +33,5$); RSO_2F -Verbindungen zeigen Werte von $+25$ bis ca. $+70$ ppm. Für das mit O_2SF_2 isoelektronische und strukturähnliche Thiazyltrifluorid NSF_3 wird $\delta_{\text{F}} = +70$ gemessen, beim Ersatz von F durch andere Reste tritt auch für dieses System meist Tieffeldverschiebung ein^{310,311}. Der zu NSF_3 analoge Strukturtyp $\text{RC}\equiv\text{SF}_3$ mit einer $\text{C}\equiv\text{S}$ -Dreifachbindung konnte erstmals mit $\text{R} = \text{CF}_3$ erhalten werden³¹²:

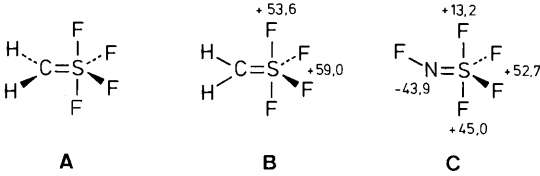


Pentakoordination liegt im $\text{O}=\text{SF}_4$ vor (Tab. 60), bei dem auch bei tiefen Temperaturen (bis 123 K) wie im Falle von PF_5 ein rascher Austausch der axialen und äquatorialen F-Atome stattfindet³¹³. Dagegen wird bei der Verbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ bis 373 K keine Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums beobachtet, das vom Typ $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$ ist³¹⁴; daher wird auf eine hohe Torsionsbarriere > 100

Tab. 59 ^{19}F -chemische Verschiebungen von S(VI)-Verbindungen mit S-F-Bindungen (Koordinationszahl 4)

Verbindungen	δ_{F}	Lit.
O_2SF_2	33,5	310 b
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$	65,3	304
$\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$	63,9	1
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$	60,2	1
$\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$	57,0	1
$\text{FN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	44,9	1
$-\text{SO}_2\text{F}$	-28,5	
$\text{F}_2\text{NSO}_2\text{F}$	24,6	1
HOSO_2F	41,7	
	45,5 (in SO_3)	1
	65,5 (RS)	
ClOSO_2F	33,9	1
FOSO_2F	37	310 b
249		
$(\text{F}_3\text{CN}=\text{O})_2\text{SF}_2$	57,2	1
$-\text{SO}_2\text{F}$	-48,2	
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{F}_2$	45,4	1
60,1		
$\text{N}\equiv\text{SF}_3$	67,8	$\text{N}\equiv\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 87,4 311
$\text{N}\equiv\text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}_2$	72,3	$\text{N}\equiv\text{S}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{F}_2$ 114,1 311
$\text{N}\equiv\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	97,5	$\text{N}\equiv\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{F}$ 102,9 310 a

kJ/mol geschlossen. Aufgrund einer Kristallstrukturanalyse und weiterer Untersuchungen steht eindeutig fest, daß von beiden möglichen Strukturen **A** oder **B** diejenige vorliegt, bei der die H-Atome in der Ebene der axialen F-Atome liegt, also **B**³¹⁵.



Auch beim $\text{FN}=\text{SF}_4$ (**C**) tritt kein Positionswechsel auf, denn die Verbindung zeigt ein temperaturunabhängiges Spektrum vom Typ A_2BCD ²³¹.

Dagegen läßt sich bei einigen anderen Verbindungen des Typs $\text{RN}=\text{SF}_4$, z. B. für $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2F_5 , die innere Beweglichkeit einfrieren; bei niedrigen Temperaturen erhält man für die verschiedenen Typen der an Schwefel gebundenen F-Atome separate Signale³¹³ (ABC_2 -Systeme; s. Tab. 60).

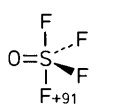
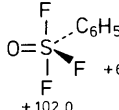
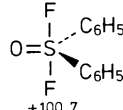
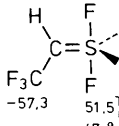
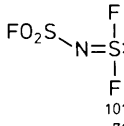
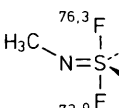
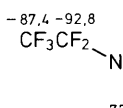
SF_6 , die Stammverbindung von SF-Verbindungen mit hexakoordiniertem S-Atom, liefert auch bei tiefen Temperaturen ein Singulett;

bei den Derivaten RSF_5 jedoch treten im Einklang mit der Oktaederstruktur zwei Signale mit einer Kopplung um 150 Hz und einem Intensitätsverhältnis von 4 : 1 auf, die den vier äquatorialen F-Atomen bzw. dem axialen F-Atom zuzuordnen sind (Tab. 61). Die meisten δ_{F} -Werte liegen im Bereich von +35 bis +85, jedoch sind bei Cl- oder Br-Substitution auch höhere Werte zu beobachten. Ein Beispiel dafür sind auch die beiden Isomeren in Abb. 19, die in einer Mischung vorliegen und von denen das *cis*-Produkt (86%) ein A_2BCD - und das *trans*-Produkt ein A_4B -Spektrum liefert³²².

Im folgenden sind die Daten einiger verschiedenartiger Ionen aufgeführt. Bei den Kationen mit trikoordiniertem Schwefel erkennt man wie bei den isoelektronischen P-Verbindungen $(\text{CF}_3)_3\text{-nPF}_n$ (s. Tab. 47) mit zunehmender Anzahl stark elektronegativer F-Atome eine Tieffeldverschiebung³²⁴, die andererseits auch beim SClF_2^+ mit einem weniger elektronegativen Cl-Atom gegenüber SF_3^+ auftritt³²³ (vgl. z. B. Halogenfluorborate in Abschn. 2.3).

SClF_2^+	SF_3^+	CF_3SF_2^+	$(\text{CF}_3)_2\text{SF}^+$
+18	+30,5	-54,5	-159,4

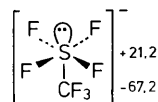
Tab. 60 ¹⁹F-chemische Verschiebungen von S(VI)-Verbindungen mit S-F-Bindungen (Koordinationszahl 5)

Verbindungen	Lit.
	313
	108, 316
	
	315, 317
	
	313
	

Sowohl bei den sich vom NSF_3 ($\delta_{\text{F}} = 67,8$) ableitenden Schwefeltrifluorimid-Kationen³¹³ als auch auch bei den Sulfuranonium-Ionen RSF_4^+ , die aus den entsprechenden RSF_5 -Verbindungen (Tab. 61) erhältlich sind³¹⁸, ist eine etwas höhere Abschirmung der F-Atome gegenüber denen in den neutralen Ausgangsverbindungen typisch.

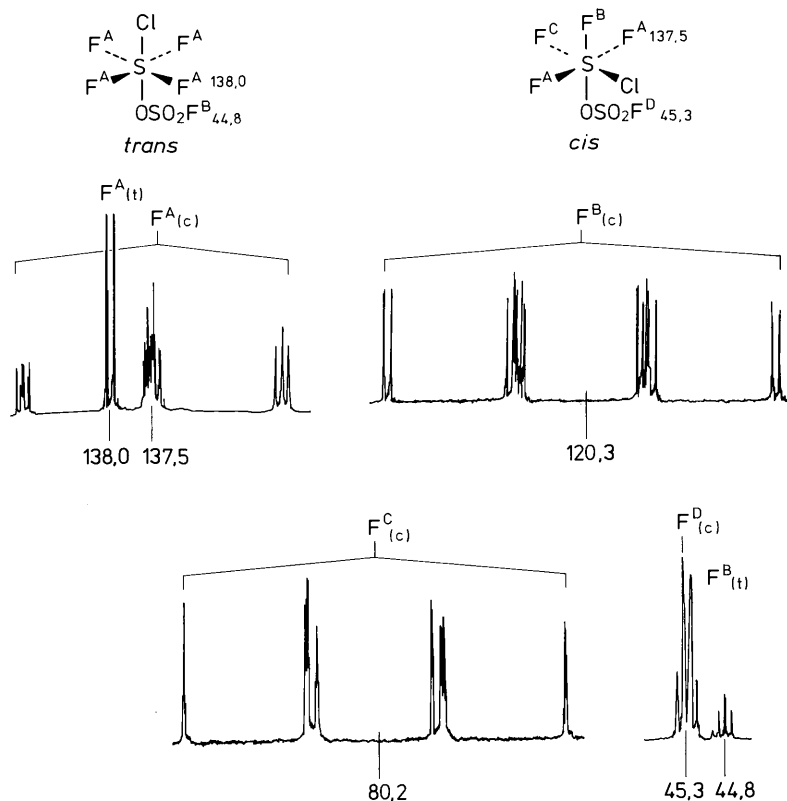
$\text{CH}_3\text{-N}\equiv\text{SF}_3^+$	$\text{SF}_5\text{-NSF}_3^+$	
48,2	41,9	
$\text{CH}_3\text{-SF}_4^+$	$\text{CH}_2 = \text{CH-SF}_4^+$	$\text{HC}\equiv\text{C-SF}_4^+$
-80,7	-74,6	-95,5

Für das Anion CF_3SF_4^- wird die folgende Struktur mit *trans*-Anordnung der CF_3 -Gruppe zum freien Elektronenpaar angenommen³²⁵.



Tab. 61 ^{19}F -chemische Verschiebungen von S(VI)-Verbindungen mit S-F-Bindungen (Koordinationszahl 6)

Verbindungen	δ_{F} (1 F ^a)	δ_{F} (4 F ^e)	Lit.	Verbindungen	δ_{F} (1 F ^a)	δ_{F} (4 F ^e)	Lit.
SF_6	56,5 (6 F)		294	$\text{F}_3\text{CO-SF}_5$	61,7	68,8	321
$\text{H}_3\text{C-SF}_5$	84,0	70,5	318	$\text{F}_5\text{SO-SF}_5$	62,0	71,4	321
$\text{H}_5\text{C}_2\text{-SF}_5$	82,3	59,1	318	$\text{F}_5\text{SOO-SF}_5$	57,7	56,5	295
$\text{H}_2\text{C=CH-SF}_5$	80,3	59,1	318	FO-SF_5	55,6	53,8	1
$\text{H}_5\text{C}_6\text{-SF}_5$	83,1	80,2	1	+177			
$\text{HC}\equiv\text{C-SF}_5$	72,0	80,3	318	$\text{F}_5\text{S-SF}_5$	57,3	53,6	295
$\text{F}_5\text{S-C}\equiv\text{C-SF}_5$	64,2	78,8	318	Br-SF_5	62,4	145,6	321
$\text{N}\equiv\text{C-SF}_5$	61,4	80,1	319	Cl-SF_5	62,3	125,8	321
$\text{F}_3\text{C-SF}_5$	62,9	39,0	1				
$(\text{CF}_3)_2\text{N-SF}_5$	66,5	78,1	1	$(\text{F}_3\text{CCF}_2)_2\text{SF}_4$			1
FHN-SF_5	64,6	52,6	231 b	-81,0 -97,7 28,5 (4 F)			
-74,7							
$\text{F}_2\text{N-SF}_5$	49,5	37,0	1				
+65,8							
FCIN-SF_5	56,6	46,7	231 b				
+54,3							
$\text{C}\equiv\text{N-SF}_5$	59,1	77,3	320				

**Abb. 19** 94,1 MHz ^{19}F -NMR-Spektren einer Mischung von *trans*- und *cis*- $\text{SF}_4(\text{Cl})\text{OSO}_2\text{F}_3$

Tab. 63 (Fortsetzung)

Verbindungen		Lit.
<i>trans</i> -F ₂ Te(OTeF ₅) ₄ +3,9	-50,6 (1 F ^a) -38,2 (4 F ^e)	348 b
As(OTeF ₅) ₅	-49,3 (1 F ^a) -39,6 (4 F ^e)	350
CF ₃ CF ₂ OTeF ₅ -87,4 -80,2	-49,7 (1 F ^a) -40,0 (4 F ^e)	351
$ \begin{array}{c} \text{F}_5\text{TeOCF}_2 \quad \text{F}^{-157} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{CF}_2\text{OTeF}_5 \quad \begin{array}{l} -42,2 (4 \text{ F}^e) \\ -51,6 (1 \text{ F}^a) \\ -63,2 \end{array} \end{array} $		352
<hr/>		
F ₅ SeO ⁻ Cs ⁺	+124,6 (1 F ^a) + 80,9 (4 F ^e)	333
F ₅ SeO ⁻ Li ⁺	+113,8 (1 F ^a) + 76,5 (4 F ^e)	333
$ \left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \text{---} \text{Te} \text{---} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \end{array} \right]^- $	-131,2 (1 F ^a) -142,2 (4 F ^e)	353
$ \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{F} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{Te} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{F} \end{array} \right]^+ $	TeF ₇ ⁻ 16,1	345, 349
(F ₃ C) ₂ TeF ⁺ -47,9 -142,5	(F ₃ C) ₂ TeF ₃ ⁻ -66,7 -68,9	335

2.14 Verbindungen mit Halogen-Fluor-Bindungen

An ein Halogen-Atom gebundene F-Atome weisen einen extrem großen ¹⁹F-NMR-Verschiebungsbereich auf, der sich von -420 bis über +400 ppm erstreckt:

ClF	(C ₆ F ₅) ₂ IF	FCIF ₄	F ₂
-419,4	-161,1	+428,8 (1 F) +259,8 (4 F)	+422,9

Für die unerwartet hohe Abschirmung des Fluors im ClF wird ein großer abschirmender Beitrag durch eine π*-σ*-Anregung verantwortlich gemacht, die durch das äußere Magnetfeld hervorgerufen wird und die beim HF und F₂ nicht auftreten kann³⁵⁴. Mit Hilfe des IGLO-Verfahrens wurde δ_F = -475 berechnet^{10b}.

Aufgrund der Fähigkeit von Fluor, höhere Oxidationsstufen anderer Elemente zu stabilisieren, existieren zahlreiche binäre Interhalogen-Verbindungen der Typen XF₃, XF₅ und XF₇ mit C_{2v}-, C_{4v}- bzw. D_{5h}-Struktur entspre-

chend einem abgewinkelten T, einer tetragonalen Pyramide bzw. einer pentagonalen Bipyramide zumindest im Falle von IF₇. Die Daten in Tab. 64 lassen erkennen, daß mit zunehmender Zahl von F-Liganden sowie mit höherer Elektronegativität des Zentralatoms Entschirmung eintritt. Entsprechend den angegebenen Strukturen lassen sich z. B. beim ClF₃ (213 K) bzw. ClF₅ (297 K) jeweils zwei Signale mit den erwarteten Intensitätsverhältnissen beobachten.

Bei den Halogenfluoriden mit einer C₆F₅-Gruppe, die eine geringere Gruppen-Elektronegativität als F besitzt, werden erwartungsgemäß niedrigere δ_F-Werte beobachtet; ansonsten sind ebenfalls die genannten Abstufungen erkennbar. In den Verbindungen RXF₄ (R = C₆F₅ und C₆H₅) wird dem Ligand R jeweils die apicale Position der tetragonalen Pyramide zugeschrieben^{357,363,364}:

C ₆ F ₅ BrF ₂	C ₆ F ₅ IF ₂
-44,5	-160,8
C ₆ F ₅ BrF ₄	C ₆ F ₅ IF ₄
+86,1	-12,0
C ₆ H ₅ BrF ₄	
+61,5	

Die gleiche Tendenz wie bei den neutralen binären Halogenfluoriden tritt auch bei den Polylhalonium-Kationen des Typs XF_{2n}⁺ auf; bei

ihnen ist meist eine stärkere Abschirmung als bei den Neutralverbindungen festzustellen (Tab. 64). Während die dreiatomigen Ionen XF₂⁺ eine gewinkelte Struktur haben, liegt bei den mit SF₄ und SeF₄ isoelektronischen Ionen XF₄⁺ ebenfalls eine Struktur mit C_{2v}-Symmetrie vor, wie z. B. aus dem Auftreten eines A₂B₂-Spektrums bei tiefen Temperaturen hervorgeht.

ClF₇ und BrF₇ selbst sind nicht bekannt, jedoch die Ionen XF₆⁺ dieser Oxidationsstufe (+7); sie weisen Oktaederstruktur auf, und als Folge der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung werden Kopplungen der F-Atome mit den Isotopen des Chlors (³⁵Cl und ³⁷Cl: I = 3/2, Häufigkeit ca. 3:1) bzw. des Broms (⁷⁹Br und ⁸¹Br: I = 3/2, Häufigkeit ca. 1:1) und Iods (¹²⁷I: I = 5/2, 100%) beobachtet (Abb. 21).

Tab. 64 enthält ferner die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen einiger Anionen, von denen diejenigen der Zusammensetzung XF₄⁻ eine quadratisch-planare Anordnung aufweisen³⁶¹. Von besonderem Interesse sind die mit XeF₆ isoelektronischen Spezies XF₆⁻, von denen BrF₆⁻ und IF₆⁻ NMR-spektroskopisch direkt vermessen wurden³⁶², während für ClF₆⁻ bislang nur indirekte Hinweise erhalten werden konnten³⁵⁶. Nach Kristallstrukturanalysen liegt BrF₆⁻ in einer Oktaederstruktur vor, während diese im IF₆⁻ verzerrt ist³⁶⁵; das Auftreten einer einzigen ¹⁹F-NMR-Linie wird auf raschen Ligandenaustausch zurückgeführt³⁶².

Tab. 64 ¹⁹F-chemische Verschiebungen binärer Hologenfluoride^a

Oxidationsstufen								
+1	+3	+5	+7	+3	+5	+7	+3	+5
ClF ₃ ³⁵⁵	ClF ₃ ³⁵⁵	ClF ₅ ³⁵⁶		ClF ₂ ⁺³⁵⁵	ClF ₄ ⁺³⁵⁵	ClF ₆ ^{+355, 359}	ClF ₄ ⁻³⁶²	
-419,4	+118,1 (2 F)	+428,8 (1 F)		-23	+274 (2 F)	+391	+66,8	
(193 K)	+ 7,7 (1 F)	+259,8 (4 F)		(283 K)	+256 (2 F)	(303 K)		
	BrF ₃ ³⁵⁷	BrF ₅ ³⁵⁷			BrF ₄ ⁺³⁶⁰	BrF ₆ ^{+360a}	BrF ₄ ⁻³⁶¹	BrF ₆ ⁻³⁶²
	-16,3	+270 (1 F)			+180,4	+337,4	-37	+94
		+132 (4 F)						
		IF ₅ ³⁵⁷	IF ₇ ^{358a}		IF ₄ ⁺²⁷⁷	IF ₆ ^{+360b}		IF ₆ ⁻³⁶²
		+50,1 (1 F)	+168		-58,3	+70,5		13
		+ 1,4 (4 F)						

a Literaturzitate sind jeweils angefügt.

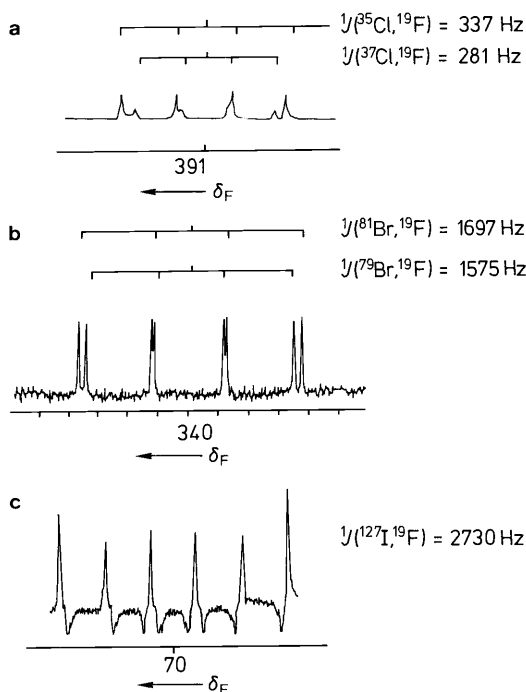


Abb. 21 ^{19}F -NMR-Spektren von ClF_6^+ , BrF_6^+ und IF_6^+ (Lit. ^{355, 360a, 360b})

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen von Halogenoxidofluoriden, in denen sowohl F als auch O an das zentrale Halogenatom gebunden

sind, enthält Tab. 65; außer den Daten von Neutralverbindungen liegen auch einige von Ionen vor. Beim Vergleich entsprechender Cl-, Br- und I-Verbindungen ist auch hier eine Abnahme der δ_{F} -Werte zu erkennen, z. B. innerhalb der Reihen OXF_3 und OXF_2^+ mit X der Oxidationsstufe +5. Im allgemeinen sind die Strukturen der Halogenoxidofluoride und ihrer Ionen aus denen der entsprechenden Halogenfluoride ableitbar, indem man ein freies Elektronenpaar jeweils durch ein doppelt gebundenes O-Atom ersetzt; eine signifikante Änderung der Anordnung der übrigen Atome ist damit nicht verbunden³⁷².

Strukturaussagen lassen sich z.T. aus ^{19}F -NMR-Spektren gewinnen, z. B. beim OIF_5 , das C_{4v} -Symmetrie besitzt, ferner im Falle der beiden isomeren Verbindungen mit FXeO als Ligand sowie bei den Anionen O_2IF_4^- (Tab. 65). Andererseits handelt es sich z. B. bei dem für OClF_3 gemessenen δ_{F} -Wert von 262 um einen Mittelwert der chemischen Verschiebungen des axialen und der beiden äquatorialen F-Atome, wie aus Relaxationszeitmessungen hervorgeht³⁷⁶.

Verbindungen mit ungewöhnlich hoher Koordinationszahl des Iods stellen auch die Anionen OIF_6^- mit pentagonal-bipyramidaler sowie IF_8^- mit quadratisch-antiprismatischer Struktur³⁴⁹ dar (s. Tab. 65).

Tab. 65 ^{19}F -chemische Verschiebungen von Halogenoxidfluoriden

Verbindungen			Lit.
Oxidationsstufe +5			
OCIF_3 +262 (283 K)	O_2CIF +315 (193 K)	OCIF_2^+ +272 (293 K)	355
OBrF_3 +164 (183 K)	O_2BrF +210 (238 K)	OBrF_2^+ +202 (283 K)	366, 367
OIF_3 +18,0		OIF_2^+ +42,9	368, 369
$[\text{OBrF}_4]^-$ +104	$[\text{OIF}_4]^-$ + ~ 6		361, 370
Oxidationsstufe +7			
O_2CIF_3 ca. +413 (196 K, AB_2)	O_3CIF +252,9 (153 K)	O_2CIF_2^+ +301 (273 K)	371, 372, 373
			358 a, 374
			375, 349
<i>trans</i>	<i>cis</i>		

2.15 Edelgas-Fluor-Verbindungen

Von den Edelgasen gehen lediglich Krypton und in viel stärkerem Umfang Xenon Bindungen mit Fluor ein, dessen ^{19}F -chemische Verschiebungen in den bislang untersuchten Verbindungen die Bereiche -30 bis $+100$ (Kr-F) bzw. -250 bis $+240$ ppm (Xe-F) umfassen. Der im Vergleich zu Xe-F-Verbindungen kleine ^{19}F -NMR-Verschiebungsbereich für Kr-F-Verbindungen ergibt sich daraus, daß F-Verbindungen nur von Kr(II) vorliegen, wäh-

rend Xenon auch als Xe(IV) und Xe(VI) mit Fluor Bindungen eingeht. Als Kopplungspartner von Fluor tritt nur ^{129}Xe auf mit $I = 1/2$ und einer natürlichen Häufigkeit von 26,4%; ^{131}Xe bewirkt als Kern mit einem Quadrupolmoment ($I = 3/2$) keine Kopplungsaufspaltung. Über Kopplungen mit ^{83}Kr , dem einzigen magnetisch aktiven Kr-Isotop ($I = 9/2$, natürliche Häufigkeit 11,6%), wurde noch nicht berichtet.

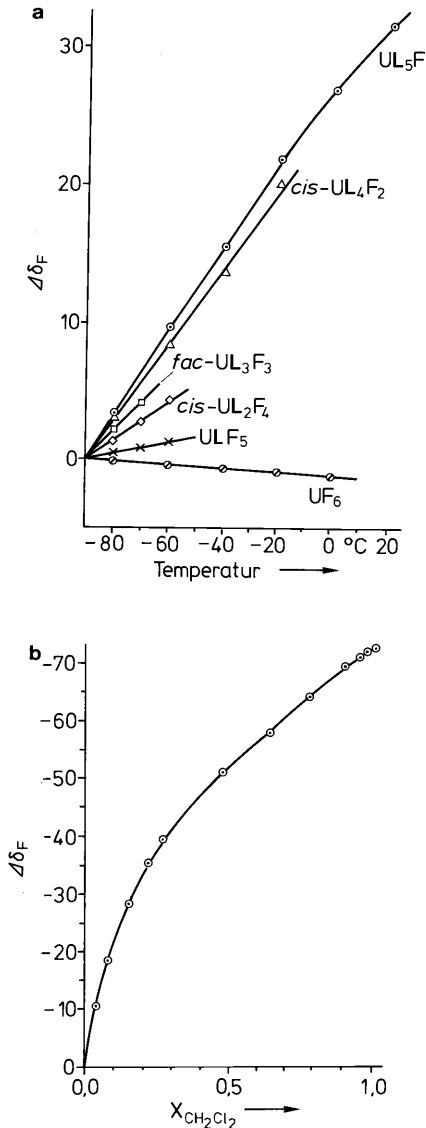


Abb. 28 Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit von $\text{U}(\text{OCH}_3)_{6-n}\text{F}_n$ -Verbindungen^{441 c}

a ^{19}F -chemische Verschiebungen $\Delta\delta_{\text{F}}$ der Verbindungsreihe $\text{U}(\text{OCH}_3)_{6-n}\text{F}_n$ in CH_2Cl_2 als Funktion der Temperatur, Bezugspunkt für jede Spezies ist δ_{F} bei -90°C .

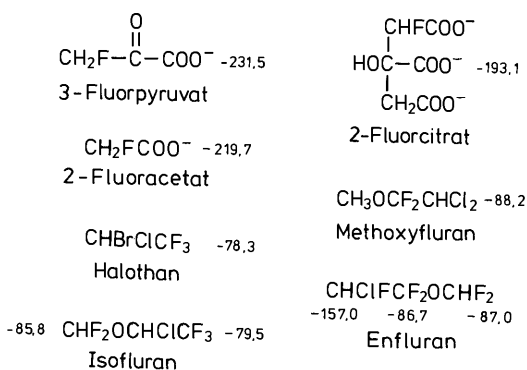
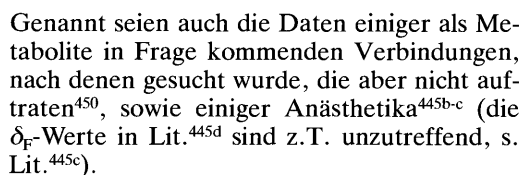
b ^{19}F -chemische Verschiebungen von $\text{U}(\text{OCH}_3)_5\text{F}$ als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung (Pentan/ CH_2Cl_2 , 20°C)

2.20 ^{19}F -NMR-Spektroskopie an biologischen Systemen

In den letzten Jahren hat die ^{19}F -NMR-Spektroskopie große Bedeutung auf dem Gebiet der Biochemie erlangt, da der ^{19}F -Kern eine hohe Empfindlichkeit besitzt und in biologischen Systemen von Natur aus praktisch keine F-Verbindungen vorliegen (s. Bibliographie). Daher sind einem Organismus zugeführte fluorhaltige Substanzen ^{19}F -NMR-spektroskopisch ohne störende Hintergrundsignale beobachtbar, und man kann ihren Verbleib oder ihre Umwandlung leicht verfolgen, entweder *in vitro* in Gewebe und biologischen Flüssigkeiten oder *in vivo* mit Hilfe von Oberflächenspulen in nichtinvasiver Weise; die letztgenannte Technik bildet auch die Grundlage bildgebender Verfahren (Kernspin-Tomographie).

Genannt sei die Möglichkeit der intrazellulären pH-Messung⁴⁴⁴, der Verfolgung von Anästhetika wie z. B. Halothan und Methoxyfluran im Organismus, speziell im Gehirn^{445a, b}, des Studiums von Emulsionen perfluorierter organischer Verbindungen^{446–448}, die Sauerstoff aufzunehmen vermögen wie z. B. Perfluorin-propylamin und als Blutersatzstoffe von Interesse sind, sowie der Untersuchung des kapillaren Fließverhaltens des Blutes.

Insbesondere auf dem Gebiet der Krebsforschung ist das zytostatisch wirksame und zur Chemotherapie eingesetzte 5-Fluoruracil von großer Bedeutung. Nachdem erste *in vivo*- ^{19}F -NMR-Untersuchungen des Metabolismus dieser Verbindung durchgeführt worden waren⁴⁴⁹, liegen auch Ergebnisse über die Abbauprodukte in menschlichem Plasma und Urin vor⁴⁵⁰. Es wurde das folgende Schema für den enzymatischen Katabolismus abgeleitet, in das die in Urin gemessenen δ_{F} -Werte der verschiedenen Verbindungen eingetragen sind⁴⁵⁰:



Ein Beispiel für die ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung des Metabolismus einer Kohlenhydrat-Verbindung ist die von 2-Deoxy-2-fluor-D-galactose (dGalF) *in vivo* und *in vitro* bei Mäusen und Ratten; die Stoffwechselaktivität dieser Substanz ist in der Leber am stärksten und führt bei höheren Dosen insbesondere zu 2-Deoxy-2-fluor-D-galactose-1-phosphat (dGalF1P) sowie zu UDP-2-deoxy-2-fluor-D-galactose (UDP-dGalF) und UDP-2-de-

oxy-2-fluor-D-glucose (UDP-dGlcF)⁴⁵¹ (Abb. 29).

Eine weitere interessante Gruppe von Verbindungen stellen Polyamine dar, die zur Erkennung von Tumoren geeignet sein könnten, da in ihnen ein intensiver Polyamin-Metabolismus abläuft. Die Ausgangsverbindung 2,2-Difluorputrescin, das als Inhibitor eingesetzte α -Difluormethylornithin sowie einige Metaboli-

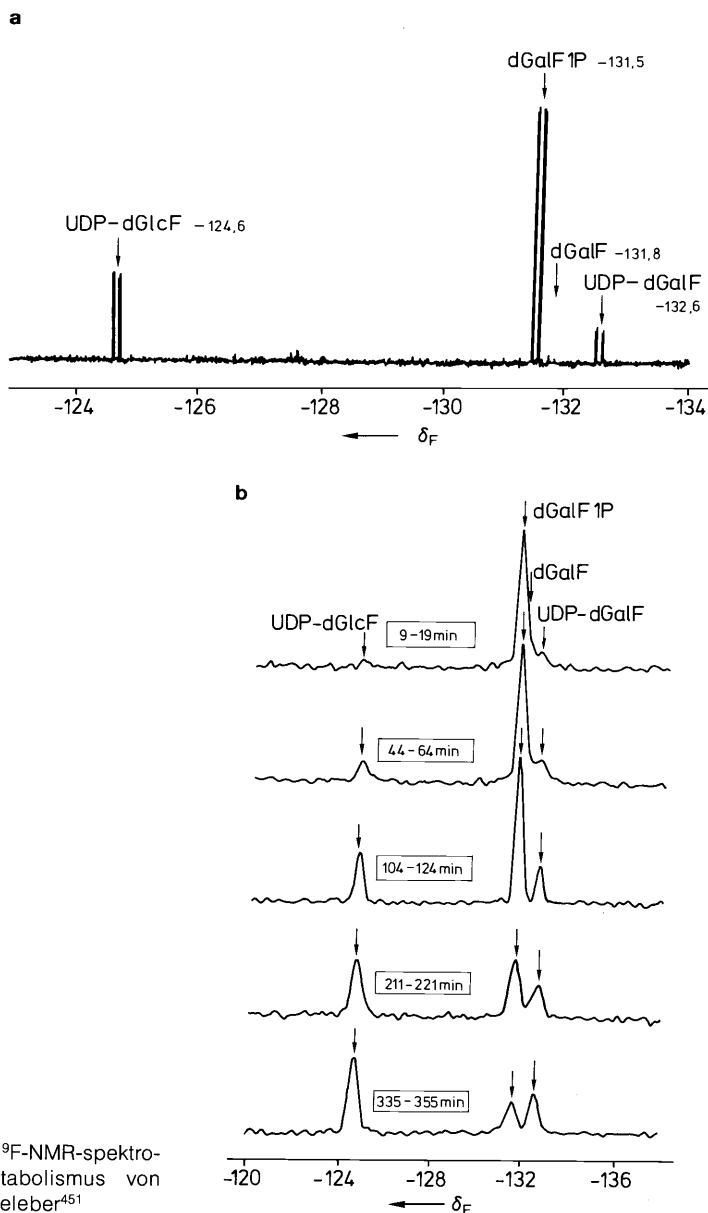
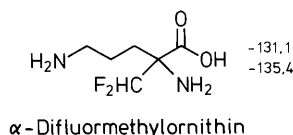
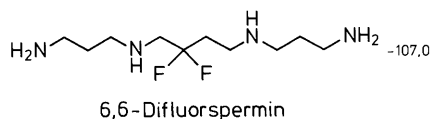
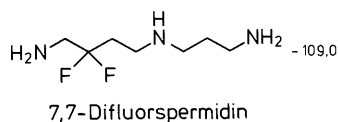
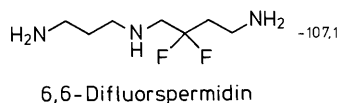
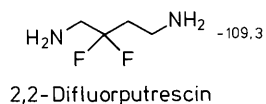


Abb. 29 **a** *In-vitro*- und **b** *in-vivo*- ^{19}F -NMR-spektroskopische Beobachtung des Metabolismus von 2-Deoxy-2-fluor-D-galactose in Mäuseleber⁴⁵¹

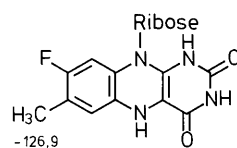
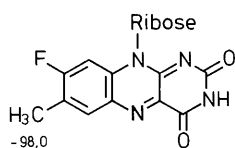
ten, die sich *in vivo* und *in vitro* erkennen ließen, haben die folgenden δ_F -Werte⁴⁵²:



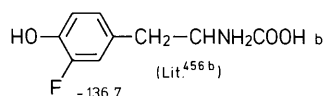
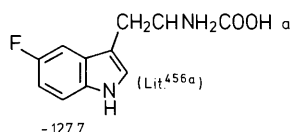
Eine wichtige Rolle spielen ferner ¹⁹F-NMR-Untersuchungen zur Wechselwirkung von fluorhaltigen Verbindungen mit Proteinen, wobei man davon ausgeht, daß die F-Sonde an einer spezifischen Stelle des Proteins in gleicher Weise angreift wie ein Substrat-, Produkt- oder Inhibitormolekül⁴⁵³. Beim umgekehrten Vorgehen wird ein Fluor enthaltender Baustein in ein Enzym eingebaut und dessen Struktur und Wirkungsweise bestimmt.

So wurde beispielsweise 5-Fluortryptophan in Phosphoglyceratkinase inkorporiert und festgestellt, daß die zwei ¹⁹F-NMR-Signale der beiden Tryptophan-Bausteine in ihrer Lage empfindlich auf den Stoffwechselzustand der Zellen reagieren⁴⁵⁴. In ähnlicher Weise wurde cAMP-Rezeptorprotein mit 5-Fluortryptophan und 3-Fluortyrosin biosynthetisch hergestellt; die bei Anwesenheit von cAMP eintretenden ¹⁹F-chemischen Verschiebungsänderungen werden spezifischen konformativen Änderungen im Protein zugeschrieben⁴⁵⁵.

Auch zahlreiche Flavoproteine, die 8-Fluorriboflavin in oxidiert oder reduzierter Form enthalten, wurden ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht⁴⁵⁷. Die Signale der F-Atome dieser Proteine liegen in den Bereichen von -104 bis -94 (oxidiert) bzw. von -134 bis -124 ppm (reduziert).



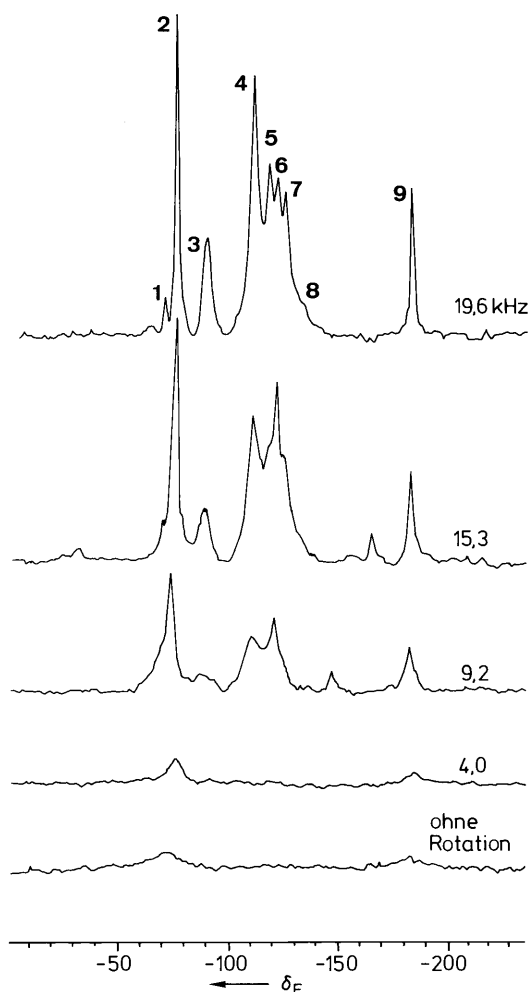
Von großem Interesse sind schließlich Experimente, bei denen 5-Fluoruracil in Transfer-RNA inkorporiert wird; aus ihnen lassen sich Schlüsse auf die Struktur und die Codon-Anticodon-Wechselwirkung ziehen⁴⁵⁸⁻⁴⁶⁰.



Nr. ^a	δ _F	Zuordnung ^b
1	-71,5	-CH ₂ -CF ₂ -CF(CF ₃ *)-CF ₂ -CH ₂ -
2	-76,4	-CF ₂ -CF ₂ -CF(CF ₃ *)-CH ₂ -CF ₂ -
3	-90,3	-CF ₂ -CH ₂ -CF ₂ *-CH ₂ -CF ₂ -
4	-111,6	-CF(CF ₃)-CH ₂ -CF ₂ *-CF ₂ -CF(CF ₃)-
5	-118,8	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₂ *-CF(CF ₃)-CH ₂ -
6	-122,0	(CF ₂ CF ₂) _n
7	-126,1	-CH ₂ -CF ₂ -CF ₂ *-CF ₂ -CH ₂ -
8	-134,5	-CH ₂ -CF(CF ₃)-CF ₂ *-CF ₂ CF(CF ₃)-
9	-184,2	-CF ₂ -CF ₂ -CF*(CF ₃)-CH ₂ -CF ₂ -

^a Signalnummer s. Spektrum

^b durch * markiert



2.22 Bestimmung der Enantiomerenreinheit und Konfiguration chiraler Verbindungen mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie

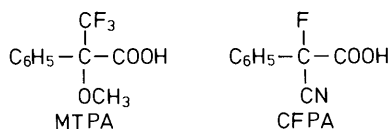
Zur Ermittlung des Enantiomerenüberschusses chiraler Verbindungen sowie zu ihrer Konfigurationsbestimmung läßt sich auch die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie einsetzen. Dazu wird ein Enantiomeres eines Fluor enthaltenden Reagenzes mit der zu untersuchenden Verbindung umgesetzt und das NMR-Spektrum der resultierenden Diastereomere analysiert. Der Vorteil der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie liegt darin, daß einfache, überlagerungsfreie Spektren erhalten werden und daß im allgemeinen genügend große Verschiebungsunterschiede Δδ_F* der Signale der Diastereomeren auftreten.

Der Enantiomerenüberschuß wird nach der bekannten Beziehung

$$\text{e.e.} = 100 \% \left| \frac{(x_R - x_S)}{(x_R + x_S)} \right|$$

bestimmt, in der x_R und x_S die durch Integration erhaltenen Molenbrüche der Diastereomeren darstellen^{467,468}.

Besonders bekannt und verbreitet ist die 2-Methoxy-2-trifluormethyl-2-phenyllessigsäure (MTPA, Mosher-Reagenz), die für die Untersuchung sekundärer Alkohole und primärer Amine herangezogen wird (vgl. Bd. 1, Abb. 2.22). MTPA bietet dabei die Möglichkeit, sowohl die ¹H- als auch die ¹⁹F-NMR-Signale zur Auswertung heranzuziehen⁴⁶⁹.

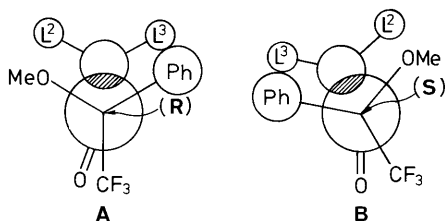


Sehr viel größere Δδ_F*-Werte werden bei Verwendung der 2-Cyan-2-fluor-2-phenyllessigsäure CFPA (bzw. des -chlorids) beobachtet, so daß sich auch bei weiter entfernten chiralen Zentren noch Signalaufspaltungen registrieren lassen⁴⁷⁰.

Abb. 33 339 MHz-MAS-¹⁹F-NMR-Spektren eines Terpolymers aus CH₂=CF₂, CF₃CF=CF₂ und CF₂=CF₂ bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten⁴⁶⁶ (Zuordnung s. oben in Abb.; ¹⁹F-chemische Verschiebungen wurden gegenüber Polytetrafluorethylen (PTFE) bestimmt⁴⁶⁶ und auf die δ_F-Skala umgerechnet mit δ_F=-122,0 für PTFE)

chirale Verbindung	$\Delta\delta_{\text{F}}^*$ CFPA-Derivat	$\Delta\delta_{\text{F}}^*$ MTPA-Derivat
$\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	1,08	0,20
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	0,62	0,22
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	0,22	~ 0

Problematischer ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Methode. Sie erfordert detaillierte Überlegungen über die bevorzugten Konformationen der beiden Diastereomere, wobei im Falle von MTPA die sterische Wechselwirkung zwischen der Phenyl-Gruppe und den β -Substituenten in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt wird⁴⁶⁹. So soll die CF_3 -Gruppe in der bei **A** bevorzugten Konformation durch den Anisotropieeffekt der Carbonyl-Gruppe stärker entschirmt sein als im Diastereomeren **B**:

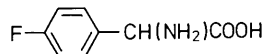


Da diese Methode auf Annahmen über bevorzugte Konformationen beruht und beim Vorliegen einer CF_3 -Gruppe sicherlich auch elektronische Effekte in Betracht gezogen werden müssen, ist bei ihrer Anwendung Vorsicht geboten. So zeigen die beobachteten Gesetzmäßigkeiten auch Ausnahmen: z. B. paßt Borneol nicht in das abgeleitete Schema⁴⁶⁹, und in Lit.⁴⁷¹ werden einige Terpenoide aufgeführt, bei denen die ^{19}F -NMR-Methode zu falschen Schlüssen führt. Die Folgerung dieser Autoren sei hier original zitiert: „This finding indicates that the absolute configurations of the natural products in the literature determined by ^{19}F NMR spectra of MTPA esters ought to be all reexamined“⁴⁷¹.

Weitere fluorhaltige Derivatisierungsreagenzien für die Bestimmung der Enantiomerenreinheit sind im folgenden aufgeführt:

Reagenz	chirale Verbindungen	Lit.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CF}_3)\text{NH}_2$	α -substituierte Säuren	472
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCH}_2\text{NH}_2$	Säuren	473a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHF}\text{COOH}$	Alkohole	473b
	Amine	473c
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Alkohole, Amine	473d
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$	α -Aminosäuren	475
	Aldehyde	476a
	Amine	474

Ein chirales Derivatisierungsreagenz besonderer Art stellt α -Cyclodextrin dar; so bilden sich z. B. mit *rac*- α -(*p*-Fluorphenyl)glycin diastereomere Einschlußkomplexe, die getrennte ^{19}F -NMR-Signale liefern^{476b}.



3. ¹⁹F,X-Spin,Spin-Kopplungen

3.1 Einführung

X,F-Kopplungen weisen eine überaus große Vielfalt auf, da Fluor in den verschiedenartigsten Verbindungstypen auftritt und nahezu alle Elemente des Periodensystems NMR-aktive Isotope aufweisen. Als Kopplungspartner sind vor allem Kerne mit Kernspin $I = 1/2$ und hohem natürlichen Vorkommen von Interesse; entsprechend liegt das umfangreichste Datenmaterial für ¹⁹F, ¹H-, ¹⁹F, ¹⁹F- und ³¹P, ¹⁹F-Kopplungen vor, für $J(\text{F,H})$ nicht zuletzt deswegen, weil die in großer Zahl vorhandenen fluororganischen Verbindungen ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen wurden. Aber auch ¹⁹F, ¹³C-Kopplungen sind gut dokumentiert, $J(^{19}\text{F}, ^{15}\text{N})$ -Werte dagegen nur in kleinerem Ausmaß wegen der noch geringeren Empfindlichkeit von ¹⁵N. N,F-Kopplungen werden in Bd. 2 und P,F-Kopplungen in Bd. 3 behandelt.

Lit.⁴⁷⁷ enthält X,F-Kopplungsdaten bis ca. 1973; aus ihr stammen alle die Werte in Abschn. 3, für die kein Zitat angegeben ist.

Die größten in flüssiger Phase gemessenen X,F-Kopplungen treten über eine Bindung auf und sind bis über 7000 Hz groß. So wurde beim Kation XeF⁺ ein Wert von 7210 Hz beobachtet (in SbF₅), wobei auffällt, daß für die Xenonfluoride auch die größte Variationsbreite der Kopplungskonstanten zu verzeichnen ist^{381,389} (s. Abschn. 2.15 sowie Bd. 1, Kap. 6):

	XeF ⁺	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
$ ^1J(\text{Xe,F}) $	7210	5579	3817	298

Die folgende Aufstellung läßt bei den binären Fluoriden von Elementen der 4. bis 7. Hauptgruppe eine Zunahme der Beträge der $^1J(\text{X,F})$ -Kopplungen sowohl innerhalb einer Gruppe (PF₆⁻ → BiF₆⁻) als auch innerhalb einer Periode erkennen (SnF₆²⁻ → TeF₆). Hier sind ferner für einige Verbindungen die experimentell bestimmten Vorzeichen eingetragen, die z. B. im Falle von CF₄, PF₃ und PF₅ negativ und bei SiF₆²⁻, SnF₆²⁻ und TeF₆ positiv sind^{478–480}.

	¹³ CF ₄	¹⁵ NF ₃	¹⁷ OF ₂	
$^1J(\text{X,F})$	-257	160	300	
$^1K(\text{X,F})$	-90	140	196	
	²⁹ SiF ₆ ²⁻	³¹ PF ₆ ⁻	³³ SF ₆	³⁵ ClF ₆ ⁺
$^1J(\text{X,F})$	+110	-706	251,6	337
$^1K(\text{X,F})$	-49	-154	291	305
	⁷³ GeF ₆ ²⁻	⁷⁵ AsF ₆ ⁻	⁷⁷ SeF ₆	⁷⁹ BrF ₆ ⁺
$^1J(\text{X,F})$	98	(-)932	-1421	1575
$^1K(\text{X,F})$	250	(-)482	-660	557
	¹¹⁹ SnF ₆ ²⁻	¹²¹ SbF ₆ ⁻	¹²⁵ TeF ₆	¹²⁷ IF ₆ ⁺
$^1J(\text{X,F})$	+1601	(-)1938	+3717	2730
$^1K(\text{X,F})$	-380	(-)717	-1042	1209
	²⁰⁹ BiF ₆ ⁻			
$^1J(\text{X,F})$		(-)3823		
$^1K(\text{X,F})$		(-)2107		

Für eine tiefergehende Betrachtung und für den Vergleich von heteronuklearen Kopplungskonstanten unter Berücksichtigung ihrer Vorzeichen ist es allerdings unerlässlich, die reduzierten Kopplungskonstanten $^1K(\text{X,Y})$ bzw. hier $^1K(\text{X,F})$ heranzuziehen [s. Bd. 1, Kap. 3. Gl.(3.10)], da sie nicht mehr vom Vorzeichen und von der Größe der γ -Werte der koppelnden Kerne abhängig sind (Gl.11):

$$^1K(\text{X,F}) = \frac{4\pi^2}{h\gamma_X\gamma_F} ^1J(\text{X,F}) \quad (11)$$

Die $^1K(\text{X,F})$ -Werte sind ebenfalls aufgelistet und haben zumeist ein negatives Vorzeichen^{478–481}. Jedoch gibt es auch Ausnahmen mit $^1K(\text{X,F}) > 0$ wie beim HF oder bei dem Anion OWF₅⁻, dessen axiale und äquatoriale F-Atome $^1K(\text{W,F})$ -Werte mit entgegengesetzten Vorzeichen aufweisen^{418b}.

Die Abstufung der $^1K(\text{X,F})$ -Werte unter Einbeziehung auch der Vorzeichen ist klar ersichtlich. Das gleiche periodische Verhalten zeigen auch die Elektronendichten $[\psi(0)]^2$ am Kern, die in Abb. 34 (linke Skala) zusammen mit $|^1K(\text{X,F})|$ (rechte Skala) als Funktion der Kernladungszahl eingetragen sind⁴⁸⁰.

¹⁹F, ¹H-Kopplungen werden wie die H,H-Kopplungen weitgehend durch den Fermi-Kontakt-Term bestimmt; nach theoretischen Rechnungen⁴⁸² beträgt dessen Anteil an der Kopplung im HF 80% und im CH₃F 90%. Entsprechend treten bei ¹⁹F, ¹H-Kopplungen gewisse Analogien zu H,H-Spin,Spin-Wechselwirkungen auf, wie

die in gesättigten Verbindungen zu beobachtende Relation $^2J(\text{F},\text{H}) > ^3J(\text{F},\text{H}) > ^4J(\text{F},\text{H})$ sowie die Diederwinkel-Abhängigkeit von $^3J(\text{F},\text{H})$ erkennen lassen. Diese Beziehung vom Karplus-Typ, die sich auch aus theoretischen Rechnungen ergibt, ermöglicht stereochemische Zuordnungen⁴⁸³.

F,F-Kopplungen zeigen ebenfalls eine große Variationsbreite, lassen sich aber meist nicht direkt mit Strukturparametern korrelieren; auch theoretische Rechnungen liefern kein einheitliches Bild. So besteht bei aliphatischen F-Verbindungen offenbar nicht die typische Diederwinkel-Abhängigkeit von $^3J(\text{F},\text{F})$, und bei 1,2-Difluorolefinen sind diese Kopplungen stark negativ, wobei für die Beträge die Relation $|^3J_{\text{cis}}| < |^3J_{\text{trans}}|$ gilt. Bemerkenswert sind ferner die weitreichenden F,F-Kopplungen, die dann sehr große Beträge annehmen können, wenn sich die F-Atome räumlich sehr nahe kommen (Through-space-Mechanismus).

Bei den übrigen X,F-Kopplungen sind außer dem Fermi-Kontakt-Term auch der Spin-Dipol- sowie der Orbital-Term zu berücksichtigen (s. Bd. 1, Kap. 3). So ist im Falle von $^1J(\text{F},\text{C})$ der Orbital-Term bei Kopplungen über Mehrfachbindungen beteiligt, und auch bei F,B-Kopplungen sind Beiträge der Nicht-Kontakt-Terme zu diskutieren³¹. Theoretische Rechnungen⁴⁷⁹ zeigen, daß bei den aufgeführten binären Fluoriden auch der Spin-Dipol-Term mit der Kernladungszahl zunimmt und um 10% beträgt.

Typisch für die X,F-Kopplungen über eine Bindung ist eine Abnahme des Betrags mit zunehmender Koordinationszahl, wie die Beispiele mit X = Si bzw. P zeigen (X = Xe s.S. 128):

	SiF_4	SiF_5^-	SiF_6^{2-}
$^1J(\text{Si},\text{F})$	+178	+148	+110
	PF_3	PF_5	PF_6^-
$^1J(\text{P},\text{F})$	-1400	-1080	-706

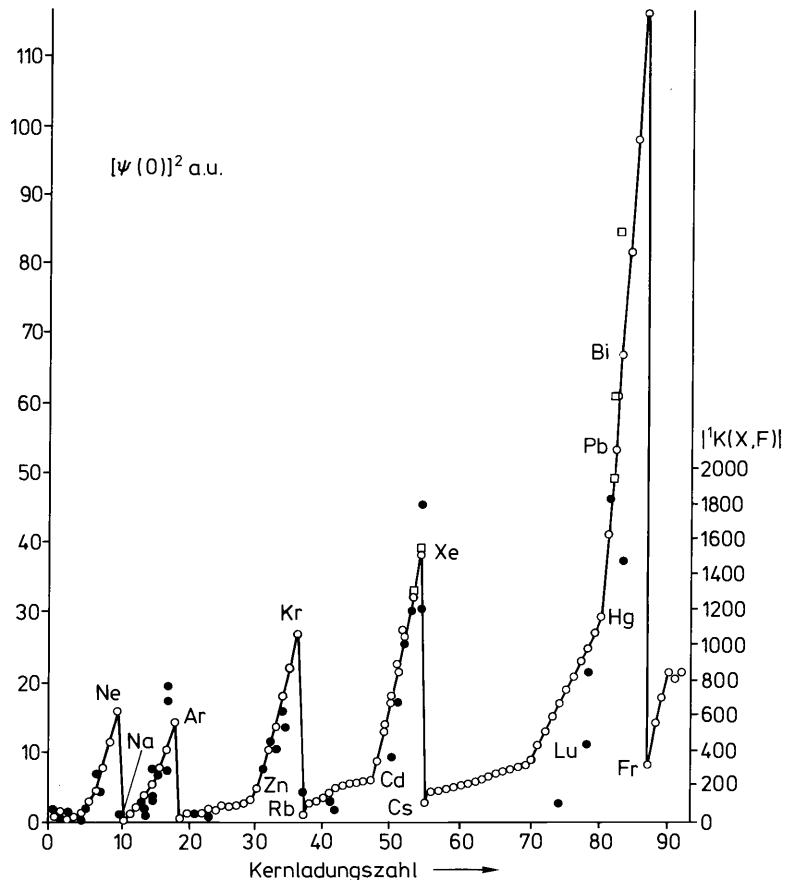
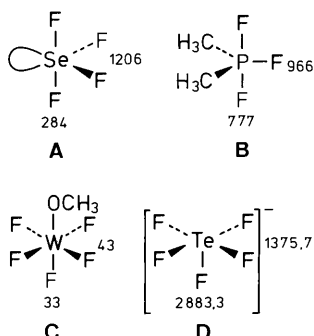


Abb. 34 Elektronendichten $[\psi(0)]^2$ am Kern (linke Skala, □ mit und ○ ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte) und $|^1K(\text{X},\text{F})|$ -Werte (rechte Skala, ●) in Abhängigkeit von der Kernladungszahl⁴⁸⁰

Als Ursache wird zum einen der verringerte s -Anteil der Bindungorbitale angesehen, und zum anderen verursacht der Wegfall eines freien Elektronenpaares eine algebraische Erhöhung von 1J , also einen weniger negativen Wert⁴⁸⁰.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum von X,F-Kopplungen über eine Bindung ist die Beobachtung, daß in starren Systemen mit strukturell verschiedenartigen F-Atomen auch unterschiedliche Kopplungskonstanten auftreten.

So gilt in den folgenden drei Verbindungen **A** – **C** mit trigonal-bipyramidalem bzw. oktaedrischem Aufbau die Relation $^1J(\text{X},\text{F}^e) > ^1J(\text{X},\text{F}^a)$, während bei quadratisch-pyramidalen Anordnung **D** die umgekehrte Beziehung besteht:



Dabei handelt es sich nur scheinbar um eine stereochemische Gesetzmäßigkeit; vielmehr ist als Einflußgröße in jedem Falle die Länge einer X-F-Bindung maßgebend. Die größeren $^1J(\text{X},\text{F})$ -Werte entsprechen kürzeren Bindungen, wobei dies bei den zuerst genannten drei Verbindungen auf die äquatorialen F-Atome und bei der tetragonalen Pyramide auf das axiale F-Atom zutrifft.

In engem Zusammenhang damit steht der *trans*-Effekt eines Substituenten, der die Stärke der gegenüberliegenden Bindung verändert und in typischer Weise von Einfluß auf sowohl die ^{19}F -chemische Verschiebung als auch auf die X,F-Kopplung ist. So resultiert z. B. in dem oktaedrischen W-Komplex **C** für die W-F^a-Bindung eine kleinere $^1J(\text{W},\text{F})$ -Kopplung als für die W-F^e-Bindung, da der OCH_3 -Substituent einen stärkeren *trans*-Einfluß als ein F-Atom ausübt⁴⁸⁴.

Auch für vicinale X,F-Kopplungen, z. B. für $\text{X} = \text{Pt}$, wird der *trans*-Einfluß von Substituenten beobachtet⁶¹⁶.

Allerdings wird diese Betrachtungsweise als zu vereinfachend in Frage gestellt und der *trans*-Effekt aufgrund von neueren theoretischen Rechnungen differenzierter diskutiert^{485,486}.

3.2 F,H-Kopplungen

Spin,Spin-Kopplungen zwischen F- und H-Atomkernen treten in einer großen Vielfalt insbesondere in organischen F-Verbindungen auf und lassen sich in den NMR-Spektren beider Kernsorten ermitteln. Sie geben häufig Anlaß zu stark aufgespaltenen Signalen, wobei allerdings nicht nur Spektren 1. Ordnung (Abb. 35), sondern auch solche höherer Ordnung erhalten werden. Dies kann sowohl bei komplexeren Molekülen mit einer größeren Anzahl von H- und F-Atomen als auch bei kleinen, aber hochsymmetrischen Verbindungen der Fall sein (Abb. 36). Hier müssen zur Ermittlung von J (und δ) die Spektren beider Kerne aufgenommen und mit Rechenprogrammen vollständige Spektrenanalysen durchgeführt werden^{487,488}.

Aber auch zur Analyse von Spektren 1. Ordnung mit zahlreichen homo- und heteronuklearen Kopplungen sind häufig weitere Methoden notwendig. Dazu gehören die ^{19}F -Beobachtung bei selektiver Entkopplung einzelner Protonen $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, das entsprechende umgekehrte Verfahren $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ mit der Variante HUMPD⁴⁸⁹ (heteronuclear-mode pulsed decoupling) sowie insbesondere 2D-Methoden.

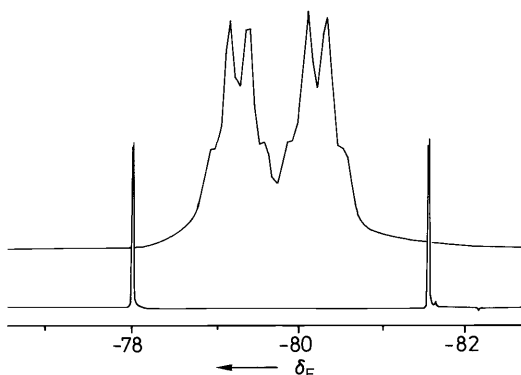


Abb. 35 282 MHz- ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{CH}_3\text{NHP}(\text{O})\text{F}_2$ [$^1J(\text{P},\text{F}) = 989$ Hz, $^3J(\text{F},\text{H}) = 4$ Hz, $^4J(\text{F},\text{H}) = 1$ Hz; die Dehnung zeigt die linke Dublett Komponente]

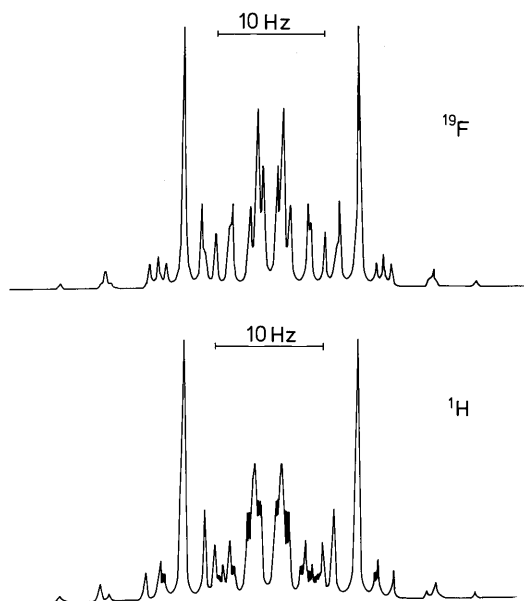


Abb. 36 ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektrum des 1,3,5-Tri-fluorbenzols⁴⁸⁸

Hier kommen das 2D-J-aufgelöste ^1H -Experiment in Frage, bei dem die F,H- Kopplungen jeweils in der f_2 -Dimension sichtbar werden (s. Abb. 39), das C,H-COSY-Experiment mit homonuklearer ^1H -Entkopplung in f_1 , wobei die F,H-Kopplungen in der f_1 -Dimension ablesbar sind (s. Abb. 41) sowie H,H-COSY mit gleichzeitiger Entkopplung eines ^{19}F -Kerns⁴⁸⁹ (HUMPD-COSY). Besonders klare Aussagen über F,H-Kopplungen, auch über die zahlenmäßig kleinen Fernkopplungen, liefert die phasenempfindliche Aufnahme von 2D-F,H-COSY-Spektren unter Beibehaltung der Kopplungsinformation (s. Abb. 42). Nachbarschaftsbeziehungen zwischen H- und F-Atomen lassen sich auch mit Hilfe des heteronuklearen NOE-Effekts nachweisen (2D-F,H-HOESY, s. Abb. 47).

Für $^1J(\text{F,H})$ wurden Werte von 100 bis über 520 Hz, für $^2J(\text{F,H})$ bis 130 und für $^3J(\text{F,H})$ bis 100 Hz gemessen; weitreichende Kopplungen konnten z. B. in π -Elektronensystemen noch über sieben Bindungen aufgelöst werden, während F,H-Kopplungen zwischen räumlich benachbarten, aber bindungsmäßig weit entfernten Kernen (Through-space-Kopplungen) 15 Hz betragen können.

Die in diesem Abschnitt aufgeführten F,H-Kopplungskonstanten wurden, soweit nicht

anders angegeben, Lit.⁴⁷⁷ entnommen (s. a. Lit.³ und Lit.⁴).

Im Gegensatz zu F,F-Kopplungen (s. Abschn. 3.8) zeigen F,H-Kopplungen in vielen Fällen eine enge Parallelität zu den entsprechenden H,H-Kopplungen, die z. B. darin zum Ausdruck kommt, daß $^3J(\text{F,H})$ meist ein positives Vorzeichen sowie eine ausgeprägte Diederwinkel-Abhängigkeit aufweist. Dieses analoge Verhalten wird auf die Dominanz des Fermi-Kontakt-Terms auch bei F,H-Kopplungen zurückgeführt, wie auch theoretische Rechnungen nahelegen. Allerdings zeigen diese nur Tendenzen auf, die zahlenmäßige Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist nicht immer befriedigend^{477,481}. Bessere Ergebnisse als aus den üblichen INDO-Rechnungen erhält man bei Berücksichtigung von Mehrzentrenintegralen⁴⁸².

3.2.1 F,H-Kopplungen über eine Bindung

$^1J(\text{F,H})$ -Kopplungen sind auf Moleküle wie HF, FHF⁻ sowie XHF⁻ (X = Cl, Br, I) beschränkt und betragen zwischen 120 und 530 Hz. Die F,H-Spin,Spin-Kopplung in HF tritt nur auf, wenn keine raschen Austauschprozesse stattfinden, nämlich in der Gasphase, in der reinen Flüssigkeit oder in basischen aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Ether oder Dimethylsulfoxid^{15b}:

Medium:	gasförmig	flüssig	CH ₃ CN	Ether	DMSO
$^1J(\text{F,H})$	529	521	479	464	410
δ_{H}	2,2	n. b.	7,2	9,05	10,4

Die 1J -Werte sind danach in Lösung sämtlich kleiner als in reinem HF, zeigen eine starke Variation mit dem Lösungsmittel und nehmen offenbar mit zunehmender Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung ab, die sich wiederum aus den δ_{H} -Werten ablesen läßt^{15b}.

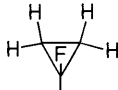
$^1J(\text{F,H})$ in HF hat ein positives Vorzeichen⁴⁹⁰ und damit auch $^1K(\text{F,H})$ (s. Abschn. 3.1); der besonders niedrige 1J -Wert im FHF⁻ wird auf Wasserstoff-Brückenbindung zurückgeführt^{15b}.

	FHF ⁻	ClHF ⁻	BrHF ⁻	IHF ⁻
$^1J(\text{F,H})$	120,5	403,4	427,1	437

3.2.2 F,H-Kopplungen über zwei Bindungen

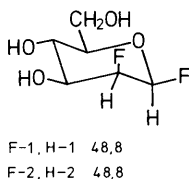
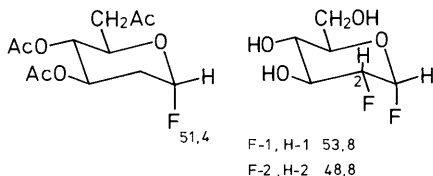
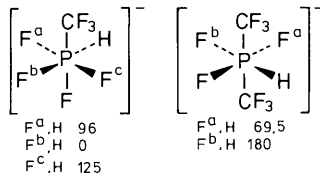
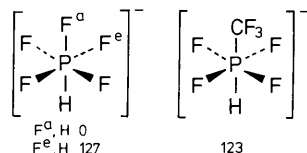
Geminale F,H-Kopplungen sind bis zu Werten von 130 Hz beobachtet worden.

Bei aliphatischen Verbindungen wird der Bereich der ²J(F,H)-Kopplungskonstanten in etwa durch die Daten der einfachsten Vertreter CH_{4-n}F_n vorgegeben:

CH ₃ F +46,3	CH ₂ F ₂ 50,2	CHF ₃ 79,7
CHCl ₂ F 53,5	CHClF ₂ 63,0	H ₃ COCHF ₂ 74,4
CF ₃ CH ₂ F 45,7	CF ₃ CHF ₂ 52,6	CF ₃ COOCHF ₂ 68,8
CH ₃ CHF ₂ 57,2	CF ₃ CHFCF ₃ 45	
CHF ₂ C(O)CHF ₂ 54,5		CHF ₂ 54
CHClFCF ₂ OCHF ₂ ^{445d,e} +47,9	CF ₃ CHFOCHF ₂ ^{445e} +54,5	
Enfluran	Desfluran	

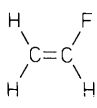
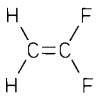
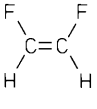
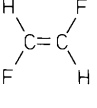
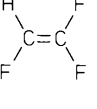
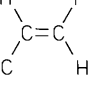
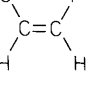
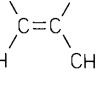
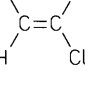
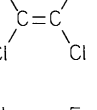
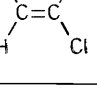
Relativ hoch sind die ²J(F,H)-Werte in Cyclopropanen und entsprechend in Oxiranen, deren ²J-Daten zusammen mit den vicinalen F,H-Kopplungen in Tab. 75 genannt sind. Bei Fluorethylenen sind die F,H-Kopplungen über zwei Bindungen auf den relativ engen Bereich von 70 bis 85 Hz beschränkt (Tab. 74), während Kopplungen über ein Heteroatom hinweg auch Werte deutlich über 100 Hz annehmen können. Hier fallen P-F-Verbindungen sowohl durch ihren großen Wertebereich als auch durch die besonders großen ²J(F,H)-Kopplungen auf. Bemerkenswert sind ferner die großen Unterschiede bei *cis*- und *trans*-Anordnung von koppelndem F- und H-Atom in den Verbindungen mit hexakoordiniertem Phosphor.

HBF ₂ 108	FSiH ₂ SiH ₂ F ² J 45,0 (³ J 6,2)	SiH ₃ F 96,2	(C ₆ H ₅) ₂ SiHF ¹⁹⁴ 55,1
NH ₃ F ⁺ 44	NH ₂ F ₂ ⁺ 34	NHF ₂ 24	Lit. ⁴²⁶
CF ₃ NHF ⁵⁶³ 51		C ₂ H ₅ COONHF 51	
HPF ₂ 41,7	HPF ₄ 92	HP(O)F ₂ 116	

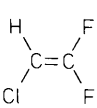
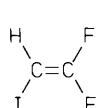
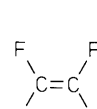
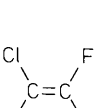
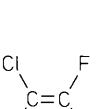
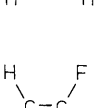
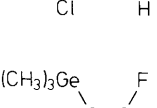
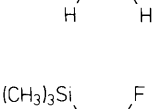
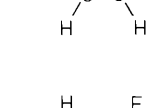
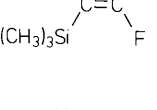


Ein Zusammenhang mit der Elektronegativität von Substituenten ist unverkennbar, jedoch sind die Einflüsse von Substituenten nicht additiv⁴⁹¹. Dagegen ließ sich bei fluorierten Monosacchariden mit ²J(F,H)-Kopplungskonstanten zwischen 47 und 53 Hz ein Inkrementensystem auf der Grundlage der Additivität der Substituenteneffekte ableiten⁴⁹² (s. auch Lit.^{86,493d}; ²J(F,H) in Fluorcorticosteroiden s. Tab. 83).

Tab. 74 F,H-Kopplungen in Fluorethylenen

Verbindungen	$^2J(\text{F,H})$	$^3J^{\text{cis}}(\text{F,H})$	$^3J^{\text{tr}}(\text{F,H})$	Lit.
	+84,7	+20,1	+52,4	
	—	0,8	34,5	496
	+72,7	—	+20,4	
	+74,3	+ 4,4	—	
	70,6	— 4,2	12,8	
	+84,8	+19,9	— ($^4J=3,3$ Hz)	
	+85,2	—	+41,5 ($^4J=2,4$ Hz)	
	—	+16,6	+48,6 [$^3J(\text{F},\text{CH}_3)=$ 16,1 Hz]	
	—	7,0	38,7	103 a, 92
	—	+ 4,1	—	
	—	—	18,1	

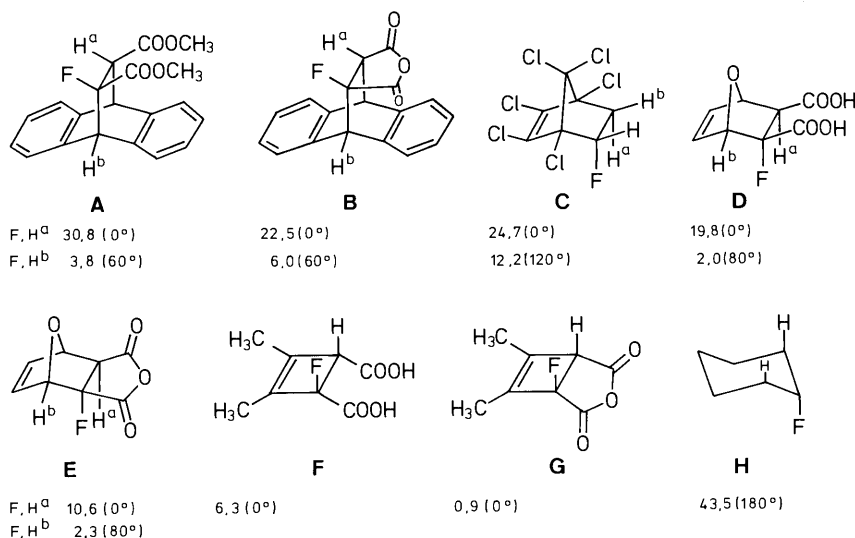
Tab. 74 (Fortsetzung)

Verbindungen	$^2J(\text{F,H})$	$^3J^{\text{cis}}(\text{F,H})$	$^3J^{\text{tr}}(\text{F,H})$	Lit.
	—	1,1	16,6	103 a
	—	2,1	23,1	
	72,9	—	12,4	103 a, 92
	74,3	1,1	—	103 a
	78,0	—	27,5	103 a, 92
	80,0	8,6	—	103 a, 92
	78	—	96	
	82	—	96	
	—	7	40	
	—	+ 3,8	+25,9	119

3.2.3 F,H-Kopplungen über drei Bindungen

Vicinale F,H-Kopplungen haben zumeist ein positives Vorzeichen und sind in aliphatischen Systemen bis 50 Hz, in Olefinen bis 100 Hz und in Aromaten bis 13 Hz groß.

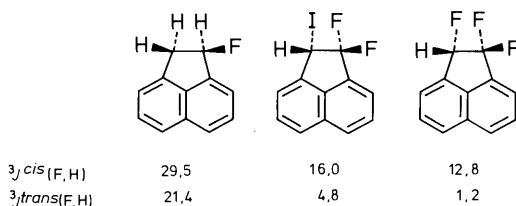
Von besonderem strukturanalytischen Interesse ist wie bei $^3J(\text{H,H})$ die Diederwinkelabhängigkeit von $^3J(\text{F,H})$, die mit verschiedenen Methoden theoretisch berechnet wurde⁴⁷⁸ (Abb. 37a) und sich z. B. an den experimentellen Daten der Modellverbindungen **A** bis **D** sowie **H** mit fixierter Geometrie ablesen läßt⁴⁹⁴ (Diederwinkel in Klammern):



Anhand der Wertepaare der genannten fünf Verbindungen wurde Gl.(12) abgeleitet⁴⁹⁴, deren Verlauf in Abb. 37b wiedergegeben ist:

$$^3J(\text{F,H}) = \begin{cases} 31 \cos^2 \varphi & 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ 44 \cos^2 \varphi & 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{cases} \quad (12)$$

Somit ist in aliphatischen Systemen analog zu $^3J(\text{H,H})$ $^3J_{tr} > ^3J_{cis} > ^3J_{gauche}$. Diese Relation gilt allerdings nur bei strukturell sehr ähnlichen Verbindungen, denn auch die induktiven Effekte von Substituenten üben einen sehr starken Einfluß aus⁴⁹⁵ (Abb. 37c). Im allgemeinen wird eine lineare Abhängigkeit von der Substituentenelektronen negativität angegeben, z. B. für substituierte Fluoracenaphthene⁴⁹⁷; hier wird auch ein exponentieller Zusammenhang in Betracht gezogen.



Ferner beeinflussen die Bindungswinkel und -längen die $^3J(\text{F,H})$ -Kopplungen. Diese zusätzlichen Einflüsse geben sich bei Betrachtung der 3J -Werte für $\varphi = 0^\circ$ der obigen Verbindungen **A** bis **G** zu erkennen.

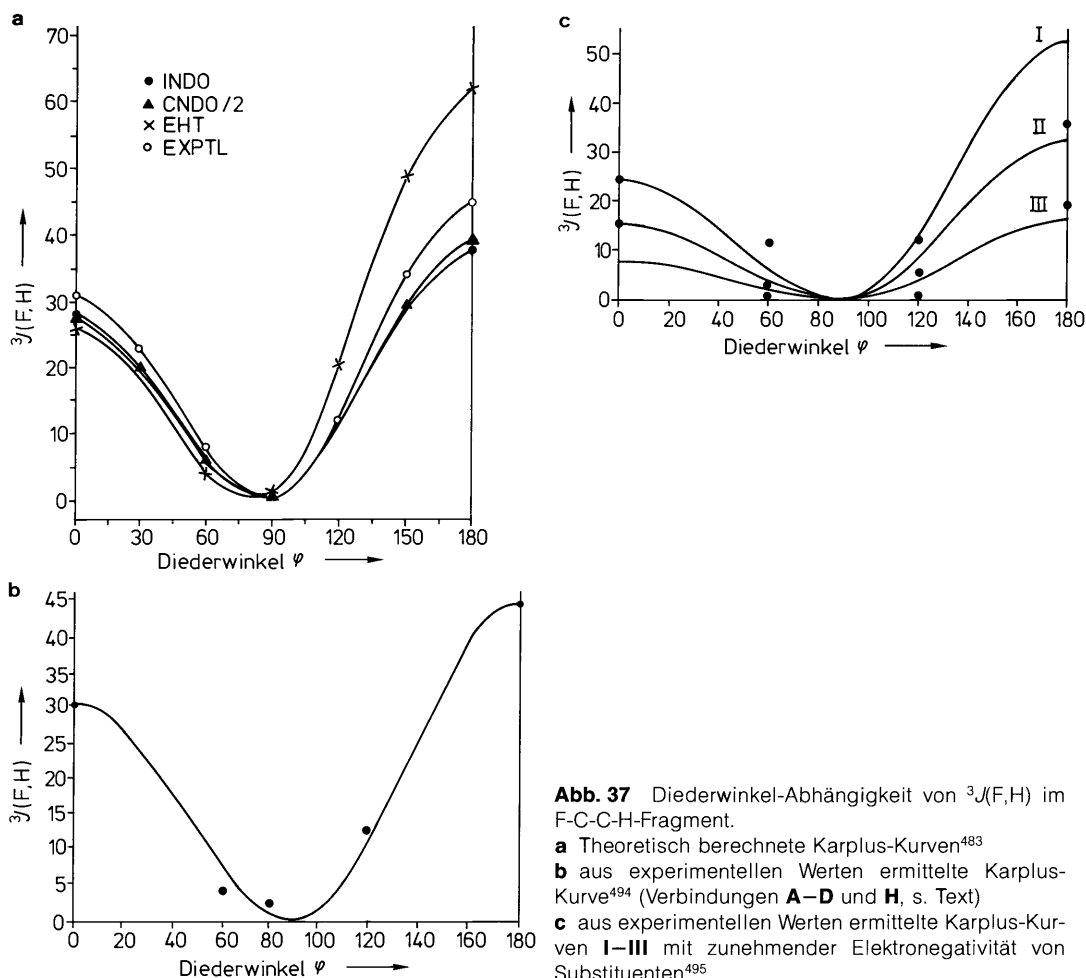


Abb. 37 Diederwinkel-Abhängigkeit von $^3J(\text{F}, \text{H})$ im F-C-C-H-Fragment.

a Theoretisch berechnete Karplus-Kurven⁴⁸³

b aus experimentellen Werten ermittelte Karplus-Kurve⁴⁹⁴ (Verbindungen **A–D** und **H**, s. Text)

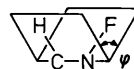
c aus experimentellen Werten ermittelte Karplus-Kurven **I–III** mit zunehmender Elektronegativität von Substituenten⁴⁹⁵

Tab. 75 enthält die vicinalen F,H-Kopplungen verschiedener Ringsysteme. Hingewiesen sei auf die Fluorocyclopropane, bei denen, entsprechend Diederwinkeln von 0° (*cis*) bzw. 132° (*trans*), die 3J -Kopplung bei *cis*-Anordnung größer als bei *trans*-Orientierung ist, sowie auf Fluorpyranosen^{477,493} und -steroid^{86,90,477,489} mit ihren signifikant unterschiedlichen $^3J(\text{F}, \text{H})$ -Werten für *gauche*- bzw. *trans*-Orientierung von F und H, so daß sich leicht stereochemische Zuordnungen treffen lassen. Im Falle von $^3J_s(\text{F}, \text{H})$ beobachtet man zudem häufig, z. B. bei Fluorhydroxysteroiden und den entsprechenden Acetaten, eine Abhängigkeit dieses Parameters von der Stellung der OH- bzw. OR-Gruppe: die Kopplung beträgt hier 7 bis 9 Hz bei *axial*-ständiger und 12 bis 13 Hz bei *äquatorial*-ständiger OR-Gruppe⁸⁶.

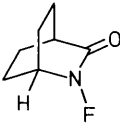
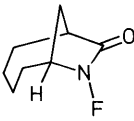
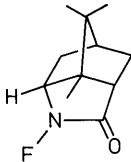
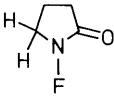
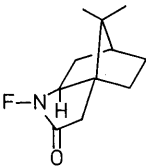
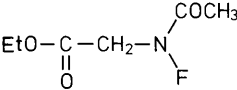
$^3J(\text{F}, \text{H})$ -Werte einiger besonders eingehend untersuchter Fluorcorticosteroide^{90a, 489} sind zusammen mit weitreichenden F,H-Kopplungen in Abschn. 3.2.4 zu finden (s. dort Tab. 83).

Auch für N-Fluoramide als Modellverbindungen für Peptide wurde die Abhängigkeit der $^3J(\text{F}, \text{H})$ -Kopplung vom Torsionswinkel φ ermittelt und Gl. (13) abgeleitet²³³:

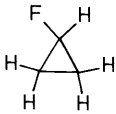
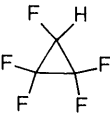
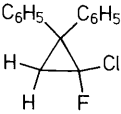
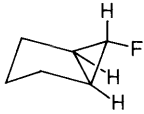
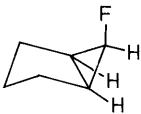
$$^3J(\text{FNCH}) = 70,8 \cos^2 \varphi - 44,1 \cos \varphi - 7,2 \quad (13)$$



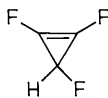
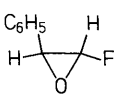
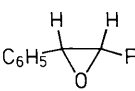
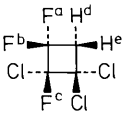
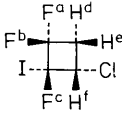

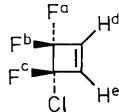
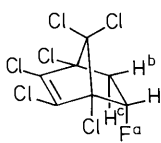
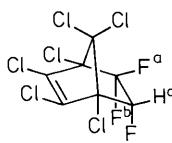
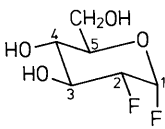
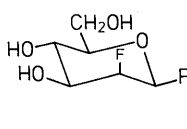
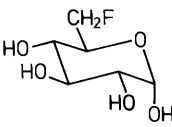
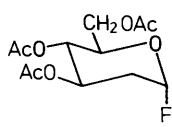
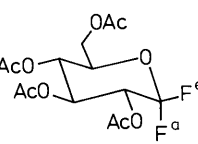
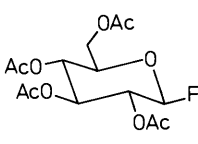
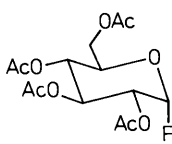
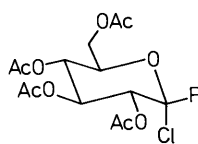
Als Modelle wurden u.a. folgende Verbindungen mit den angegebenen Kopplungskonstanten und Torsionswinkeln herangezogen:

			
	A	B	C
$\varphi (^{\circ})$	0	35	38
$^3J(\text{F,H})$	19,5	0,6	0,2
			
	D	E	F
$\varphi (^{\circ})$	60	80	(freie Rotation)
$^3J(\text{F,H})$	8,6	21,7	31,9

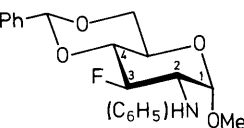
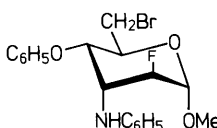
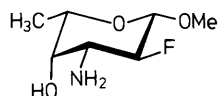
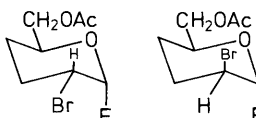
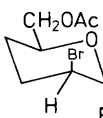
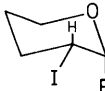
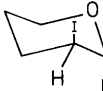
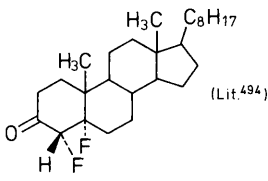
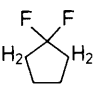
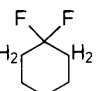
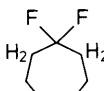
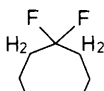
Tab. 75 $^3J(\text{F,H})$ -Kopplungen in gesättigten Ringsystemen^a

Verbindungen	$^2J(\text{F,H})$	$^3J_{\text{cis}}(\text{F,H})$	$^3J_{\text{tr}}(\text{F,H})$	Lit.
	64,9	21,0	9,9	
	56	13,2	1,3	
	—	+17,7	+6,3	
	64,3	21	—	
	66,3	—	10	

Tab. 75 (Fortsetzung)

Verbindungen	$^2J(\text{F},\text{H})$	$^3J^{\text{cis}}(\text{F},\text{H})$	$^3J^{\text{tr}}(\text{F},\text{H})$	Lit.																					
	110		3,2	76c																					
	84,7	0	—																						
	88,2	—	2																						
<hr/>																									
 <table><tr><td>a,d</td><td>+11,9</td><td rowspan="4">(c,d +7,5 c,e -3,1)</td></tr><tr><td>a,e</td><td>+10,7</td></tr><tr><td>b,d</td><td>+9,8</td></tr><tr><td>b,e</td><td>+10,5</td></tr></table>	a,d	+11,9	(c,d +7,5 c,e -3,1)	a,e	+10,7	b,d	+9,8	b,e	+10,5	 <table><tr><td>a,d</td><td>+13,2</td><td rowspan="4">(a,f +1,7 b,f +5,6 c,d +5,9 c,e -2,5)</td></tr><tr><td>a,e</td><td>+10,2</td></tr><tr><td>b,d</td><td>+11,7</td></tr><tr><td>b,e</td><td>+8,5</td></tr><tr><td>c,f</td><td>+6,9</td><td></td></tr></table>	a,d	+13,2	(a,f +1,7 b,f +5,6 c,d +5,9 c,e -2,5)	a,e	+10,2	b,d	+11,7	b,e	+8,5	c,f	+6,9				
a,d	+11,9	(c,d +7,5 c,e -3,1)																							
a,e	+10,7																								
b,d	+9,8																								
b,e	+10,5																								
a,d	+13,2	(a,f +1,7 b,f +5,6 c,d +5,9 c,e -2,5)																							
a,e	+10,2																								
b,d	+11,7																								
b,e	+8,5																								
c,f	+6,9																								
 <table><tr><td>a,b</td><td>-1,7</td></tr><tr><td>a,c</td><td>+11,2</td></tr></table>	a,b	-1,7	a,c	+11,2	 <table><tr><td>a,d</td><td>-1,6</td><td rowspan="3">(a,e +10,2 b,e +11,9 c,d +6,9)</td></tr><tr><td>b,d</td><td>-2,4</td></tr><tr><td>c,e</td><td>-0,9</td></tr></table>	a,d	-1,6	(a,e +10,2 b,e +11,9 c,d +6,9)	b,d	-2,4	c,e	-0,9													
a,b	-1,7																								
a,c	+11,2																								
a,d	-1,6	(a,e +10,2 b,e +11,9 c,d +6,9)																							
b,d	-2,4																								
c,e	-0,9																								
 <table><tr><td>a,b</td><td>12,0</td></tr><tr><td>a,c</td><td>25,1</td></tr></table>	a,b	12,0	a,c	25,1	 <table><tr><td>b,c</td><td>0,3</td></tr><tr><td>a,c</td><td>9,1</td></tr></table>	b,c	0,3	a,c	9,1	 <table><tr><td>F-1, H-2</td><td>24,5</td></tr><tr><td>F-2, H-3</td><td>14,6</td></tr></table>	F-1, H-2	24,5	F-2, H-3	14,6	 <table><tr><td>F-1, H-2</td><td>9,8</td></tr><tr><td>F-2, H-3</td><td>24,0</td></tr></table>	F-1, H-2	9,8	F-2, H-3	24,0	495, 493a					
a,b	12,0																								
a,c	25,1																								
b,c	0,3																								
a,c	9,1																								
F-1, H-2	24,5																								
F-2, H-3	14,6																								
F-1, H-2	9,8																								
F-2, H-3	24,0																								
				493b, 494																					
F,H-5 29,0	F,H-2 ^a 38,0																								
				493c																					
F ^e ,H-2 3,4 F ^a ,H-2 17,5	12,0	23,8	6,2																						

Tab. 75 (Fortsetzung)

Verbindungen		Lit.	
			
$^2J(\text{F}, \text{H}-3)$	53,6		
$^3J(\text{F}, \text{H}-2)$	12,1		
$^3J(\text{F}, \text{H}-4)$	12,4		
$^4J(\text{F}, \text{H}-1)$	3,0		
			
$^2J(\text{F}, \text{H}-2)$	45,0		
$^3J(\text{F}, \text{H}-1)$	8,0		
$^3J(\text{F}, \text{H}-3)$	9,0		
$^4J(\text{F}, \text{H}-4)$	2,0		
			
$^2J(\text{F}, \text{H}-2)$	51,0		
$^3J(\text{F}, \text{H}-1)$	3,3		
$^3J(\text{F}, \text{H}-3)$	13,0		
$^4J(\text{F}, \text{H}-4)$	3,0		
493 d			
			
26,0			
			
4,0			
			
27,2			
			
5,2			
			
(Lit. ⁴⁹⁴)			
5-Fl α , 4-H β	32,6		
			
14,0			
			
14,0			
			
16,0			
			
15,0			

^a Fluor-Corticosteroide s. Tab. 83

Die Kopplung für $\varphi = 180^\circ$ wurde aus dem für Verbindung **F** (s. S. 136) gemessenen Wert, der infolge freier Rotation einen Mittelwert darstellt, und dem für $\varphi = 60^\circ$ (Verbindung **D**) zu 113 Hz bestimmt (Abb. 38). Die Vorzeichen der Kopplungen, nach Abb. 38 z.T. negativ, wurden allerdings nicht ermittelt²³³.

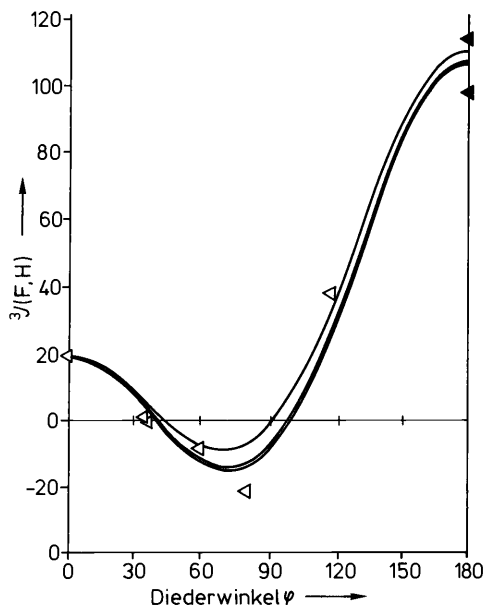
Für offenkettige H-C^α-C^β-F-Verbindungen wird im allgemeinen wegen der schnellen inneren Rotation die gemittelte vicinale F,H-Kopplung beobachtet. Auch sie weist z. B. für die Fluorethane sowie für Chlorfluorethane^{92,477} und andere substituierte Verbindungen dieses Typs eine starke Abhängigkeit von der Elektronegativität der Substituenten an C^α und C^β auf (Tab. 76; Chlorfluorpropane s. Lit.^{82a}).

Für Verbindungen dieser Art läßt sich die Substituentenabhängigkeit von ³J(F,H) durch die folgende Gl. (14a) beschreiben^{498a}:

$$^3J(\text{F,H}) = 30 - 3,5 \sum \Delta E_{\text{N}} \quad (14a)$$

wobei ΔE_{N} die Differenzen der Higgins-Elektronegativitäten gegenüber Wasserstoff mit $E_{\text{H}} = 2,2$ darstellen; ΔE_{N} beträgt z. B. für Fluor 1,7, für Cl 1,05 und für C₆H₅ 0,55. Danach reagiert die vicinale F,H- gegenüber der vicinalen H,H-Kopplung um den Faktor 4 empfindlicher auf Substituenten^{498a}.

Im Falle von Verbindungen des Typs RCH₂CH₂X wurden auf indirektem Wege die Kopplungen ³J_s(F,H) und ³J_r(F,H) ermittelt und deren Substituentenabhängigkeit separat untersucht; hier wurde für die *gauche*-Kopplung eine exponentielle und für die *trans*-Kopplung eine lineare Abhängigkeit von $\sum \Delta E_{\text{N}}$ erhalten^{498a} (Gl. (14b) bzw. (14c)):



	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*\text{HFCH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}^*\text{HFCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$^3J^g(\text{F},\text{H})$	6,3	9,0
$^3J^u(\text{F},\text{H})$	42,0	49,0

$$^3J^g(\text{F},\text{H}) = 15,35 \exp(-0,266 \Sigma \Delta E_N) \quad (14b)$$

$$^3J^u(\text{F},\text{H}) = 65,75 - 7,52 \Sigma \Delta E_N \quad (14c)$$

Um die Kopplungen in den einzelnen Konformeren direkt zu bestimmen, muß man die innere Beweglichkeit der Moleküle bei tiefen Meßtemperaturen einschränken. So gilt z. B. beim 1,1-Difluorcyclohexan für den Mittelwert der vicinalen F,H-Kopplung Gl.(15)⁴⁹⁹:

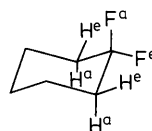
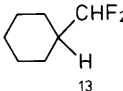


Abb. 38 Diederwinkel-Abhängigkeit von $^3J(\text{HC}^*\text{NF})$ in N-Fluoramiden (nach Lit.²³³)

$$^3J(\text{F},\text{H}) = 1/4[{}^3J(\text{F}^a,\text{H}^a) + {}^3J(\text{F}^a,\text{H}^e) + {}^3J(\text{F}^e,\text{H}^a) + {}^3J(\text{F}^e,\text{H}^e)] \quad (15)$$

Tab. 76 $^3J(\text{F},\text{H})$ -Kopplungen in Alkylfluoriden und anderen H-C-C-F-Verbindungen

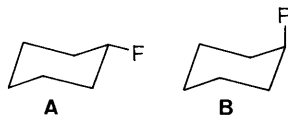
Verbindungen				Lit.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 25,2	CH_3CHF_2 20,8	CH_3CF_3 12,8	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 8,0	
CF_3CHF_2 2,6	$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 29,7	CH_2FCHF_2 F-2, H-1 6,9 F-1, H-2 13,3	CHF_2CHF_2 3,0	
$\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 14	$\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 11	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 8	CF_3CHClF 4	92
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 25	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{F}$ 17			63
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 15,5 18,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCH}_2\text{CH}_3$ 25 19	 13		63
$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 16,0 25,4	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 17,8	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 9,2		
$\text{CHClFCH}_2\text{CHF}_2$ 7,2 4,6	$\text{ClF}_2^a\text{CF}^b\text{H}^d\text{CF}_3^e$ a,d 4,7 b,d 13,3 e,d 5,5			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ 15,5 25,6	$\text{EtOOCCHFCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 26,5 24,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCH}_2\text{COOEt}$ 15,5 30,5		498 a

Tab. 76 (Fortsetzung)

Verbindungen				Lit.
erythro	C ₆ H ₅ CHFCHBrCO ₂ Et	C ₆ H ₅ CHFCH ₂ NH ₂		498 b, 498 c
threo	6,6	20,0		
	11,8	26,2		
CHCl ₂ CF ₂ OCH ₃	CH ^b ClFCF ₂ ^a OCHF ₂	CF ₃ CH ^a FOCHF ₂		445 d, 445 e
+4,5	+4,4	+2,6		
Methoxyfluran	Enfluran	Desfluran		
				189
7,1	1,1	>0, 2	5,9	
9,0	3,5			
	27			
	16			
				167 a, 166 a
25,4	12	20		

Die unterhalb von 213 K erhaltenen Kopplungskonstanten von 34,3; 11,5; ≤ 5 und ≤ 5 liefern nach Gl.(15) einen Mittelwert von ≤ 16 Hz, während der experimentelle 12 Hz beträgt (313 K)⁴⁹⁹.

Als weitere Beispiele für Moleküle, deren Konformere bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnten, seien die folgenden aufgeführt:



	A	B	CHBr ₂ CB ₂ F	CHCl ₂ CCl ₂ F
³ J _q (F,H)	< 3	< 3	+1,2	< 2
³ J _r (F,H)	—	43	+22,2	17,9
T(K)	185		180	156
Lit.	69		500	501

Auch aus der Temperaturabhängigkeit der gemittelten Kopplungskonstante lassen sich die Kopplungskonstanten der im schnellen Gleichgewicht vorliegende Konformere ableiten wie im Falle der folgenden Verbindungen:

	CHCl ₂ CCl ₂ F	CH ₂ ClC(O)F
³ J _q (F,H)	1,0	-6,5
³ J _r (F,H)	18,2	31,6
Lit.	501	502

Beim Säurefluorid hat die ³J_r(F,H)-Kopplung ein negatives Vorzeichen; dies erklärt den relativ kleinen beobachteten Mittelwert von 6,2 Hz⁵⁰². Zur Konformationsanalyse des 2,3-Difluorbutans s. Abschn. 3.8.3.

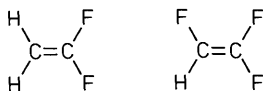
F,H-Kopplungen zeichnen sich häufig durch eine merkliche Lösungsmittelabhängigkeit aus⁴⁶⁷. Die für 1,2-Difluorethan beobachtete

Zunahme⁶⁵ von $^3J(\text{F,H})$ mit höherer Dielektrizitätskonstante ϵ wird aufgrund von theoretischen Rechnungen nicht auf eine Änderung des Konformerengleichgewichts, sondern auf elektronische Ursachen zurückgeführt^{503a} (Fluorolefine s.u.):

LM	ϵ	3J
Cyclohexan	2,0	28,6
CDCl_3	4,6	29,7
CD_3CN	35,9	30,8

In Tab. 77 sind einige über Heteroatome verlaufende $^3J(\text{F,H})$ -Kopplungen zusammengestellt (*N*-Fluoramide s. S. 136/137).

Auch in Fluorolefinen folgen die $^3J(\text{F,H})$ -Kopplungen dem allgemeinen Verlauf der Diederwinkel-Abhängigkeit, denn bei einem Isomerenpaar beobachtet man für $^3J^{\text{cis}}$ immer einen kleineren Wert als für $^3J^{\text{tr}}$ ($\varphi = 0$ bzw. 180°); auch ist der Bereich der *cis*-Kopplung (-4 bis $+20$ Hz) wesentlich kleiner als der der *trans*-Kopplung (10 bis $+100$ Hz; Tab. 74). Die Lösungsmittelabhängigkeit von $^3J(\text{F,H})$ in Fluorolefinen ist an den folgenden Daten ablesbar und wird Änderungen der Elektronenstruktur der Moleküle zugeschrieben^{503b}:



LM	ϵ	$^3J^{\text{cis}}$	$^3J^{\text{tr}}$	$^3J^{\text{cis}}$	$^3J^{\text{tr}}$
Cyclohexan	2,0	19,6	51,8	-4,2	12,5
CDCl_3	4,8	20,5	53,6	-4,2	12,8
DMSO	46,0	21,8	56,4	-4,3	14,3

Ausgewählte weitere vicinale F,H-Kopplungen in Olefinen befinden sich in Tab. 78. Die F,H-Kopplungskonstante im Fluoracetylen beträgt 21 Hz^{186a}.

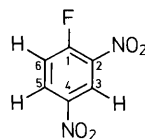
Monofluorbenzol zeigt eine deutliche Abstufung der F,H-Kopplungen über drei, vier und fünf Bindungen: $J^{\text{ortho}} > J^{\text{meta}} > J^{\text{para}}$. Bei Einführung von Substituenten kann in einigen Fäl-

len, z. B. beim 1,2,4-Trifluorbenzol, allerdings J^{meta} größer als J^{ortho} werden, die beide ein positives Vorzeichen besitzen. J^{para} dagegen übersteigt selten 3 Hz, wobei ein negatives oder positives Vorzeichen möglich ist⁵⁰⁵ (Tab. 79).

Die F,H-Kopplungen in substituierten Fluorbenzolen, auch den Polyfluorbenzolen, sind weitgehend additiv und lassen sich mit Hilfe der in Tab. 80 zusammengestellten Inkremente nach Gl. (16) berechnen⁵⁰⁶:

$$^nJ^{\text{ber}}(\text{F,H}) = ^nJ_0(\text{F,H}) + \sum \Delta J(\text{F,H}) \quad (16)$$

$^nJ_0(\text{F,H})$ stellt jeweils den durch Ausgleichsrechnung erhaltenen Grundwert dar, zu dem die entsprechenden Substituentenkonstanten zu addieren sind. Die Inkremente $\Delta J(\text{F,H})$, von denen je Substituent zehn notwendig sind, werden durch zwei Indizes gekennzeichnet, von denen der erste die relative Anordnung der koppelnden Kerne F und H und der zweite diejenige von F und Substituent angibt; *mo'* und *om'* sind bei direkter Nachbarschaft von F,H und Substituent anzuwenden, wie das folgende Beispiel zeigt:



$$\begin{aligned} ^4J^{\text{ber}}(\text{F,H-3}) &= ^4J_0(\text{F,H}) + mo'(\text{NO}_2) + mp(\text{NO}_2) \\ &= 5,52 + 1,89 - 0,94 \\ &= 6,47 \text{ (exp.: 6,5 Hz)} \end{aligned}$$

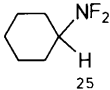
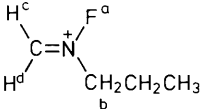
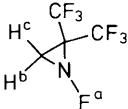
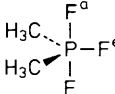
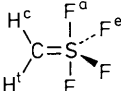
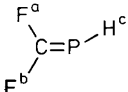
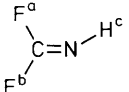
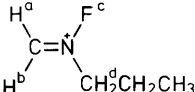
$$\begin{aligned} ^4J^{\text{ber}}(\text{F,H-5}) &= ^4J_0(\text{F,H}) + mo(\text{NO}_2) + mp(\text{NO}_2) \\ &= 5,52 - 0,85 - 0,94 \\ &= 3,73 \text{ (exp.: 3,7 Hz)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ^3J^{\text{ber}}(\text{F,H-6}) &= ^3J_0(\text{F,H}) + oo(\text{NO}_2) + op(\text{NO}_2) \\ &= 8,82 + 2,29 - 0,76 \\ &= 10,35 \text{ (exp.: 10,2)} \end{aligned}$$

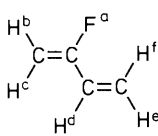
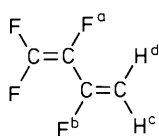
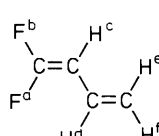
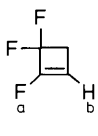
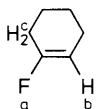
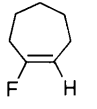
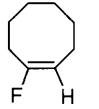
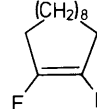
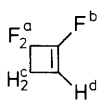
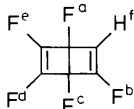
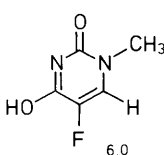
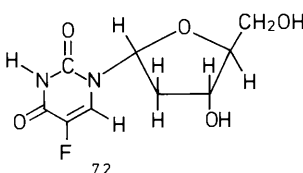
Die mit der INDO-SCF-MO-Methode berechneten $^nJ(\text{F,H})$ -Werte geben die Vorzeichen, Trends und Größen der experimentellen Kopplungskonstanten wieder⁵⁰⁵.

In Abb. 39 ist oben das linienreiche 300 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des 2-Fluoranilins (Ausschnitt) und darunter das 2D- J -aufgelöste ^1H -NMR-Spektrum einschließlich der Projektion wiedergegeben; man kann sofort die ^1H -chemischen Verschiebungen sowie, getrennt von-

Tab. 77 ³J(F,H)-Kopplungen über ein Heteroatom





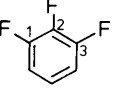
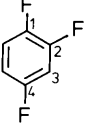
Verbindungen			Lit.
CH ₃ SiF ₃ 4,0	CF ₃ SiH ₃ 7,5	H ₂ C=C(H)SiF ₃ 3,2	193, 203 a, 197
(CH ₃) ₃ GeF 7	CF ₃ NHF 9,5	CF ₃ CF ₂ NHF 13,5	477, 553
H ₃ CNF ₂ 22		C ₆ H ₅ CF ₂ NCH ₂ CH(CH ₃) ₂ 43	
			 a, b 19 a, c 23 a, d 48 a, b 29,0 a, c 40,0 F ^a , H +12,6 F ^e , H +3,1
H ₃ CPF ₂ 20	H ₃ CP(O)F ₂ 6,3	F ₃ CPH ₂ 12,2	(CF ₃) ₂ PH 9,8
(CH ₃) ₂ SF ₂ 12,8	(CH ₃) ₂ SF ⁺ 20,7		308
	CH ₃ OF 45,2		315, 290 a
FSF ₄ CH ₂ F F ^e , H 7,0	CH ₃ S(O ₂)F 6,0		
			185, 184, 477
a, c b, c a, d	19,2 40,0 —	3,3 52,7 —	23 48 19

Tab. 78 $^3J(\text{F},\text{H})$ -Kopplungen in weiteren ungesättigten Systemen^a

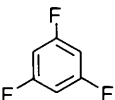
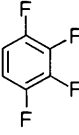
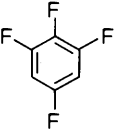
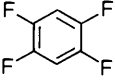
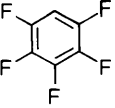
Verbindungen	Lit.
 $a, b + 15,8 \quad (a, e + 1,2)$ $a, c + 49,9 \quad (a, f - 0,2)$ $a, d + 25,2$	95
 $b, c \quad 18,1 \quad (a, d \quad 3,9)$ $b, d \quad 48,4 \quad (a, c \quad 3,9)$	
 $b, c + 23,8 \quad (a, d + 1,1 \quad b, d \pm 1,2)$ $a, c + 31,6 \quad (a, e - 0,2 \quad b, e \pm 0,5)$ $(a, f - 1,9 \quad b, f \pm 1,6)$	
 $a, b \quad -7,6$ $a, c \quad -$	95
 17 $n. b.$	
 $21,5$ $11,5$	
 $18,0$ $22,5$	
 $37,0$ $16,0$	
 $b, d - 7,6 \quad (a, d + 11,8)$ $a, c + 3,1 \quad (b, c + 12,3)$	95
 $b, f \quad 10,0 \quad (c, f \quad 1,9)$ $a, f \quad 3,1 \quad (d, f \quad 3,3)$ $(e, f \quad 0)$	
 $6,0$	95
 $7,2$	

^a s. auch Tab. 74

Tab. 79 F,H-Kopplungen in Polyfluorbenzolen⁵⁰⁵

	$J_{ortho}(F,H)$	$J_{meta}(F,H)$	$J_{para}(F,H)$
	+ 9,2	+5,8	+0,3
	+10,8	+8,1	-1,4
	1,2 + 9,4 1,6 + 8,4	+6,6	-0,8
	+ 8,1	+4,2	-
	+10,0	1,5 +5,7 2,4 +6,9	1,4 -2,1 2,5 -2,5
	1,6 +10,1 2,3 +10,7 3,4 + 8,4 4,5 + 7,9	1,3 +6,6 1,5 +3,3 2,6 +9,0 4,6 +5,1	2,5 -2,0 3,6 +0,3

Tab. 79 (Fortsetzung)

	$J_{ortho}(F,H)$	$J_{meta}(F,H)$	$J_{para}(F,H)$
	+ 9,1	-	-1,7
	+ 9,8	+4,5	-2,7
	1,6 +10,4 5,6 + 8,6	+5,6	-2,4
	+10,1	+7,4	-
	+10,4	+7,0	-2,7

Tab. 80 Substituentenkonstanten $\Delta J(F,H)$ zur Abschätzung der F,H-Kopplungen in substituierten Fluorbenzolen⁵⁰⁶

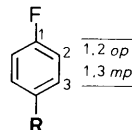
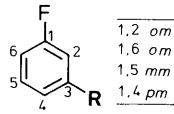
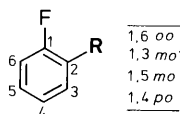
Grundwerte:

${}^3J_o(F,H) = +8,82 \text{ Hz}$

${}^4J_o(F,H) = +5,52$

${}^5J_o(F,H) = -0,30$

Positionen:



$R/\Delta J(F,H)$	oo	mo'	mo	po	om	om'	mm	pm	op	mp
F	+1,71	+2,32	-0,75	-0,86	+0,36	-0,26	+1,12	-0,57	-0,56	-1,43
Cl	+0,47	+1,98	-0,51	-0,48	+0,02	-0,19	+0,77	-0,28	-0,46	-0,77
Br	-0,02	+1,38	-0,49	-0,37	-0,26	-0,24	+0,62	-0,27	-0,34	-0,63
I	-0,74	+0,65	-0,41	-0,23	-0,54	-0,14	+0,36	-0,22	-0,43	-0,42
NO ₂	+2,29	+1,89	-0,85	-0,64	-0,16	-0,85	+0,16	-0,23	-0,76	-0,94
N(CH ₃) ₂	+3,90	+3,64	-0,35	-0,52	+3,64	-0,27	+1,82	-0,21		
OCH ₃	+2,60	+2,87	-0,45	-0,68	+2,30	-0,04	+1,49	-0,24	-1,02	-0,72

einander, auf den beiden Achsen f_2 und f_1 die F,H- und H,H-Kopplungen ablesen, aus denen sich die Zuordnung zweifelsfrei ergibt. Im 2D-J-aufgelösten ^{19}F -NMR-Spektrum findet man die F,H-Kopplungen in der f_2 -Dimension, während die F,F-Kopplungen in f_1 auftreten; Abb. 40 zeigt als Beispiel das für 2,4,5-Trifluoranilin erhaltene 2D-Spektrum.

Eine andere Möglichkeit zur Spektrenvereinfachung bietet die Aufnahme eines ^{13}C , ^1H -COSY-Spektrums mit homonuklearer Entkopplung in f_1 . Auch hier erhält man die F,H-

Kopplungen in f_1 , dazu ferner in f_2 die ^{19}F , ^{13}C -Kopplungen H-tragender C-Atome. Abb. 41 zeigt das Ergebnis für 2-Fluoranilin. Als weitere Information sind aus derartigen 2D-NMR-Spektren die relativen Vorzeichen der ^{19}F , ^1H - und ^{19}F , ^{13}C -Kopplungen erhältlich; im vorliegenden Fall haben sämtliche F,H-Kopplungen (in f_1) die gleichen Vorzeichen wie die jeweiligen F,C-Kopplungen (in f_2), erkennbar an der positiven Steigung der Verbindungslinie zwischen den Dublett Komponenten⁵⁰⁷ (s.a. fluorierte Ether^{445e}).

Fluornaphthalene zeigen ein ähnliches Verhalten wie Fluorbenzole; weitere Daten sind im Zusammenhang mit weitreichenden Interring-Kopplungen in Tab. 82 zu finden.

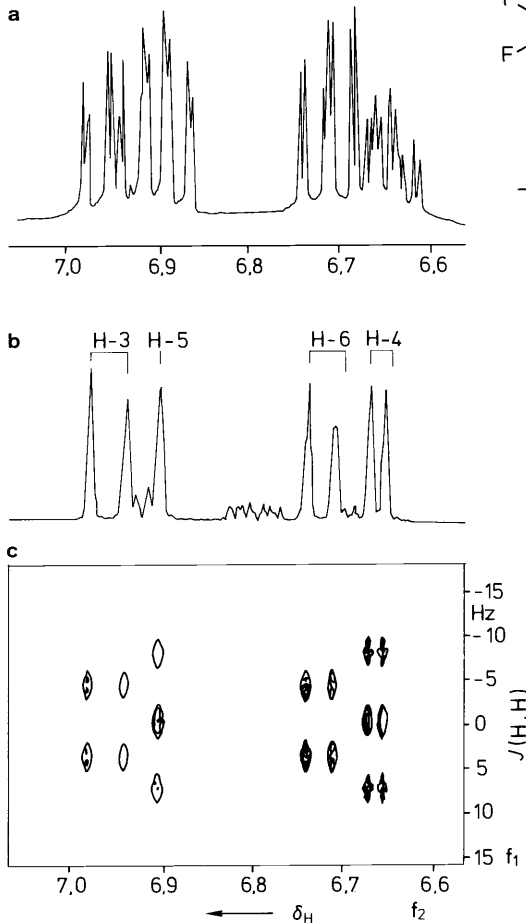


Abb. 39 1D- und 2D-J-aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum des 2-Fluoranilins (300 MHz). **a** 1D-NMR-Spektrum, **b** Projektion, **c** Konturplot

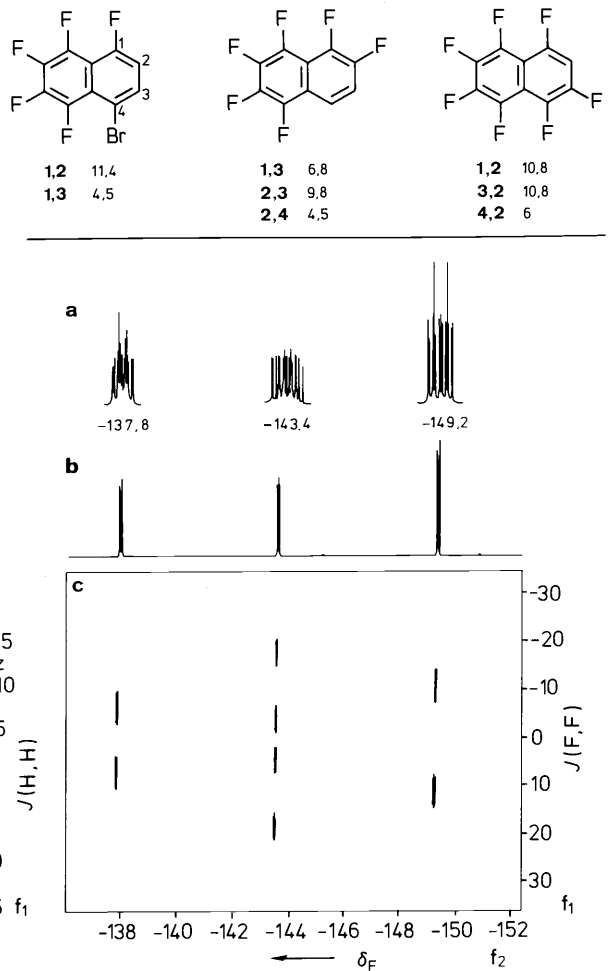


Abb. 40 1D- und 2D-J-aufgelöstes ^{19}F -NMR-Spektrum des 2,4,5-Trifluoranilins (282 MHz). **a** 1D-NMR-Spektrum (Dehnungen), **b** Projektion, **c** Konturplot

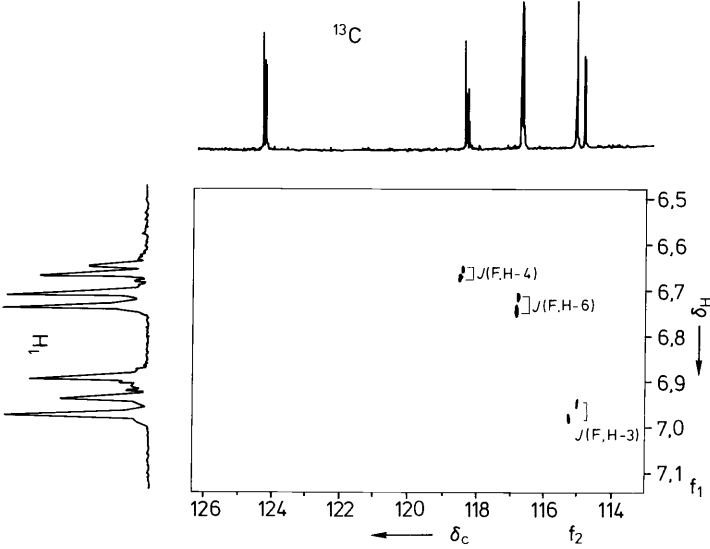


Abb. 41 2D-¹³C,¹H-COSY-Experiment des 2-Fluor-anilins mit homonuklearer Entkopplung in *f*₁; Konturplot mit Projektionen



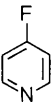
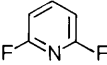
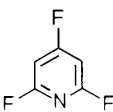

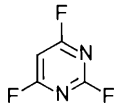
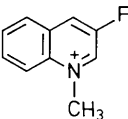
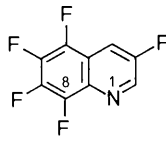
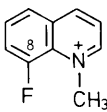

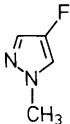
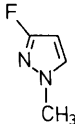
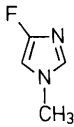
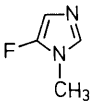
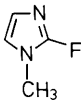

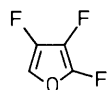


Geht man zum Pyridin-System über, können sich je nach Anordnung von F-, H- und Ring-N-Atom drastische Änderungen, insbesondere der ³*J*(F,H)-Kopplungen, ergeben, die z.T. zu negativen Werten führen (Tab. 81). So beobachtet man im 2-Fluorpyridin gegenüber Monofluorbenzol eine um 11,5 Hz verminderte vicinale Kopplungskonstante. Eine noch extremere Situation ist beim 2-Fluorpyrazin mit ³*J*(F,H) = −8,2 Hz anzutreffen, während der Einfluß des Heteroatoms im Thiophen-System geringer ausfällt.

Bei Fluoraromaten wie dem Monofluor- und dem 1,2-Difluorbenzol ist eine deutliche Zunahme von ³*J*(F, H) mit der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels festzustellen;

dabei entspricht allerdings der ³*J*-Wert in Methanol gegenüber dem in Chloroform nicht der Erwartung, was auf die Bildung von H-Brücken im Falle des Methanols zurückgeführt wird^{504a}:

LM	ε	³ <i>J</i> (F, H)	
		C ₆ H ₅ F	<i>o</i> -C ₆ H ₄ F ₂
C ₆ D ₁₂	2,02	8,78	n. b.
CCl ₄	2,24	8,85	10,32
CDCl ₃	4,81	9,11	n. b.
Aceton-d ₆	20,7	9,34	11,08
CD ₃ OD	33,6	9,28	10,95

Tab. 81 F,H-Kopplungen in Heteroaromaten

Verbindungen		Lit.																										
	<table><tr><th>CCl₄</th><th>TFA^a</th></tr><tr><td>2,3</td><td>-2,8 (+)2,6</td></tr><tr><td>2,4</td><td>+8,2 +6,4</td></tr><tr><td>2,5</td><td>+2,5 +0,5</td></tr><tr><td>2,6</td><td>~0 +2,1</td></tr></table>	CCl ₄	TFA ^a	2,3	-2,8 (+)2,6	2,4	+8,2 +6,4	2,5	+2,5 +0,5	2,6	~0 +2,1		<table><tr><th>CDCl₃</th><th>TFA</th></tr><tr><td>3,2</td><td>+0,7 (+)2,7</td></tr><tr><td>3,4</td><td>+8,8 7,1</td></tr><tr><td>3,5</td><td>+4,8 4,5</td></tr><tr><td>3,6</td><td>+2,0 0,8</td></tr></table>	CDCl ₃	TFA	3,2	+0,7 (+)2,7	3,4	+8,8 7,1	3,5	+4,8 4,5	3,6	+2,0 0,8	137, 508a				
CCl ₄	TFA ^a																											
2,3	-2,8 (+)2,6																											
2,4	+8,2 +6,4																											
2,5	+2,5 +0,5																											
2,6	~0 +2,1																											
CDCl ₃	TFA																											
3,2	+0,7 (+)2,7																											
3,4	+8,8 7,1																											
3,5	+4,8 4,5																											
3,6	+2,0 0,8																											
	<table><tr><td>4,2</td><td>8,8</td></tr><tr><td>4,3</td><td>9,3</td></tr></table>	4,2	8,8	4,3	9,3			137, 508a																				
4,2	8,8																											
4,3	9,3																											
	<table><tr><td>2,3</td><td>-2,5</td></tr><tr><td>2,4</td><td>+8,0</td></tr><tr><td>3,5</td><td>+1,2</td></tr></table>	2,3	-2,5	2,4	+8,0	3,5	+1,2		<table><tr><td>2,3</td><td>8,2</td></tr><tr><td>2,5</td><td>1,0</td></tr><tr><td>4,3</td><td>7,5</td></tr></table>	2,3	8,2	2,5	1,0	4,3	7,5	508b												
2,3	-2,5																											
2,4	+8,0																											
3,5	+1,2																											
2,3	8,2																											
2,5	1,0																											
4,3	7,5																											
	<table><tr><td>2,3</td><td>-8,2</td></tr><tr><td>2,5</td><td>+4,7</td></tr><tr><td>2,6</td><td>-1,4</td></tr></table>	2,3	-8,2	2,5	+4,7	2,6	-1,4		<table><tr><td>2,5</td><td>1,1</td></tr><tr><td>4,5</td><td>1,8</td></tr></table>	2,5	1,1	4,5	1,8	508c, 143														
2,3	-8,2																											
2,5	+4,7																											
2,6	-1,4																											
2,5	1,1																											
4,5	1,8																											
	<table><tr><td>3,2</td><td>4,8</td></tr><tr><td>3,4</td><td>7,8</td></tr><tr><td>3,6</td><td>1,0</td></tr><tr><td>3,7</td><td>0,6</td></tr></table>	3,2	4,8	3,4	7,8	3,6	1,0	3,7	0,6		<table><tr><td>3,2</td><td>0</td></tr><tr><td>3,4</td><td>8,1</td></tr></table>	3,2	0	3,4	8,1	139, 160												
3,2	4,8																											
3,4	7,8																											
3,6	1,0																											
3,7	0,6																											
3,2	0																											
3,4	8,1																											
	<table><tr><td>8,3</td><td>0,3</td><td>8,6</td><td>4,4</td></tr><tr><td>8,4</td><td>2,2</td><td>8,7</td><td>14,6</td></tr><tr><td>8,5</td><td>-0,7</td><td>8,9</td><td>8,8</td></tr></table>	8,3	0,3	8,6	4,4	8,4	2,2	8,7	14,6	8,5	-0,7	8,9	8,8			139												
8,3	0,3	8,6	4,4																									
8,4	2,2	8,7	14,6																									
8,5	-0,7	8,9	8,8																									
				150																								
³ J (F,H) 6,0 ⁴ J (F,H) 2,3 J (F,CH ₃) 1,2	4,6; 4,6 - -	6,0 2,5 1,1																										
				152, (153)																								
³ J (F,H) 8,0 ⁴ J (F,H) -	8,0 -	2,4 2,5 1,2; 1,6																										
				154, 155																								
<table><tr><td>3,4</td><td>4,0</td></tr><tr><td>3,5</td><td>1,2</td></tr><tr><td>2,4</td><td>0,5</td></tr></table>	3,4	4,0	3,5	1,2	2,4	0,5	<table><tr><td>2,5</td><td>1,0</td></tr><tr><td>3,5</td><td>3,2</td></tr><tr><td>4,5</td><td>4,1</td></tr></table>	2,5	1,0	3,5	3,2	4,5	4,1	<table><tr><td>2,3</td><td>+1,6</td></tr><tr><td>2,4</td><td>+3,1</td></tr><tr><td>2,5</td><td>+3,1</td></tr></table>	2,3	+1,6	2,4	+3,1	2,5	+3,1	<table><tr><td>3,2</td><td>+1,1</td></tr><tr><td>3,4</td><td>-0,8</td></tr><tr><td>3,5</td><td>+3,0</td></tr></table>	3,2	+1,1	3,4	-0,8	3,5	+3,0	
3,4	4,0																											
3,5	1,2																											
2,4	0,5																											
2,5	1,0																											
3,5	3,2																											
4,5	4,1																											
2,3	+1,6																											
2,4	+3,1																											
2,5	+3,1																											
3,2	+1,1																											
3,4	-0,8																											
3,5	+3,0																											

^a Trifluoressigsäure (LM)

3.2.4 Weitreichende und Through-space-F,H-Kopplungen

Auch über vier und fünf Einfachbindungen sind F,H-Kopplungen häufig noch aufgelöst, aber, von Ausnahmen wie den folgenden beiden Verbindungen des zweibindigen Schwefels abgesehen⁵⁰⁹, nur bis ca. 6 Hz groß (Tab. 82).

	CH ₃ OSF	CH ₃ CH ₂ OSF
⁴ J	46,5	46,5
⁵ J	—	25,8

Relativ große ⁴J-Werte (bis 5 Hz) und auch aufgelöste ⁵J-Kopplungen (bis 1,5 Hz) sind in Fluorcorticosteroiden^{87,90a,91,489} anzutreffen (Tab. 83). Sie sind mit Hilfe eines 2D-¹⁹F, ¹H-Verfahrens nachweisbar. Abb. 42 zeigt den Konturplot für F-9α des Fluocinonids (s. Tab. 83, Verbindung A); aus dem Längsschnitt (entlang f₁) lassen sich die in Antiphase auftretenden aktiven F,H-Kopplungen ablesen^{90a}.

Bei den N-Fluoramiden (s.S. 135ff.) wurde eine Diederwinkel-Abhängigkeit der ⁴J(F,H)-Kopplung festgestellt²³³.

In π-Elektronensystemen konnten weitreichende F,H-Kopplungen auch über sieben

Bindungen gemessen werden. Die in Fluorbutadienen und -benzolen auftretenden ⁴J- und ⁵J-Werte sind bereits in Abschn. 3.2.3 erwähnt worden, weitere sind Tab. 82 zu entnehmen.


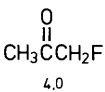
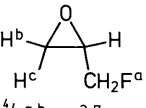
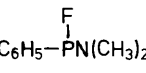
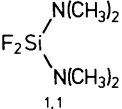
Allylische F,H-Kopplungen in Fluorpropenen sind relativ klein, bedingt durch die Mittelung der Kopplungen in den im Gleichgewicht vorliegenden Rotameren. Bei fixierten Ringsystemen ist die stereochemische Abhängigkeit der ⁴J(F,H)-Werte, die z.T. entgegengesetztes Vorzeichen haben, klar erkennbar⁵¹⁰ (s. Oxiran- und Dithian-Verbindung in Tab. 82).

Für die fluorierten Toluol-Derivate sowie die Fluorstyrole wurden Kopplungen über bis zu sieben Bindungen gemessen (4-Fluorstyrol: 0,8 Hz) sowie theoretisch berechnet^{512,513}.

Besondere Beachtung finden F,H-Kopplungen, die bei geringem räumlichem Abstand von F und H ungewöhnlich große Werte annehmen können⁵¹⁴ (Through-space-Kopplungen); ein Beitrag auch der über das Bindungselektronensystem vermittelten Kopplung ist dabei stets zu berücksichtigen. Die Vorzeichen können positiv oder negativ sein.

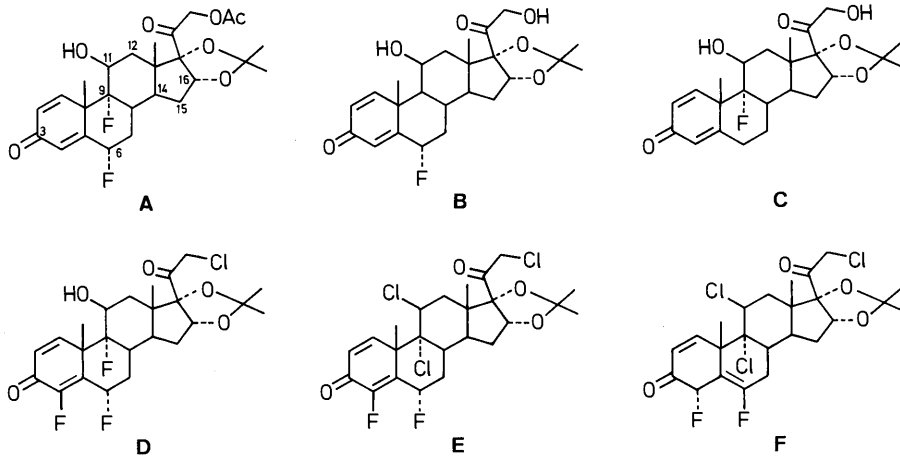
Große Werte werden insbesondere in polyzyklischen aromatischen Systemen beobachtet, wobei ein Substituenteneinfluss auf J(F,H) im Falle der Phenanthrene, aber nicht der Benzo-phenanthrene zu verzeichnen ist^{515,516} (Tab. 84).

Tab. 82 Weitreichende F,H-Kopplungen ⁿJ(F,H), (n > 3)

Verbindungen	Lit.		
CH ₂ ICH ₂ CF ₃ ⁴ J - 0,3	CH ₃ CH ₂ CF ₃ 0,4	 1,1	 4,0
 ⁴ J a,b 3,7 a,c -1,2	CH ₃ OSF 1,3	(CH ₃) ₂ NPF ₄ 2,0	
 ⁴ J 5,5	 1,1	CF ₂ HCF ₂ SiH ₃ 3,2	
FTeF ₄ N(CH ₂ CH ₃) ₂ ⁴ J F*,CH ₂ 3,5	F ₅ WOCH ₃ 1		548a, 418b

Tab. 82 (Fortsetzung)

Verbindungen		Lit.
		510
		511 a
		511 a, 110 b
		512
		513
		477, 189

Tab. 83 F,H-Kopplungen in Fluorcorticosteroiden^{90a}

$^nJ(\text{F},\text{H})$	A	B	C	D	E	F
F-6, H-1	1,5	1,5		2,3	2,3	2,1
F-6, H-6 β	48,6	48,9		47,5	47,0	
F-6, H-7 α	14,3	13,4		12,5	14,7	1,5
F-6, H-7 β	2,5			4,5	3,1	0,8
F-6, H-8 β	1,1			1,0	1,3	0,8
F-9, H-7 α			0,8			
F-9, H-7 β			1,0			
F-9, H-8 β	29,2		29,8	29,8		
F-9, H-11 α	8,8		9,1	9,1		
F-9, 11-OH	1,5		1,8	1,7		
F-9, H-12 α	3,6		3,9	3,0		
F-9, H-12 β				0,8		
F-9, H-15 β	1,5		1,3	1,9		
F-4, H-2				6,4	6,4	
F-4, H-4 β						49,5
F-4, H-6 β				2,3	3,1	
F-4, H-7 α						10,6
F-4, H-7 β						12,5

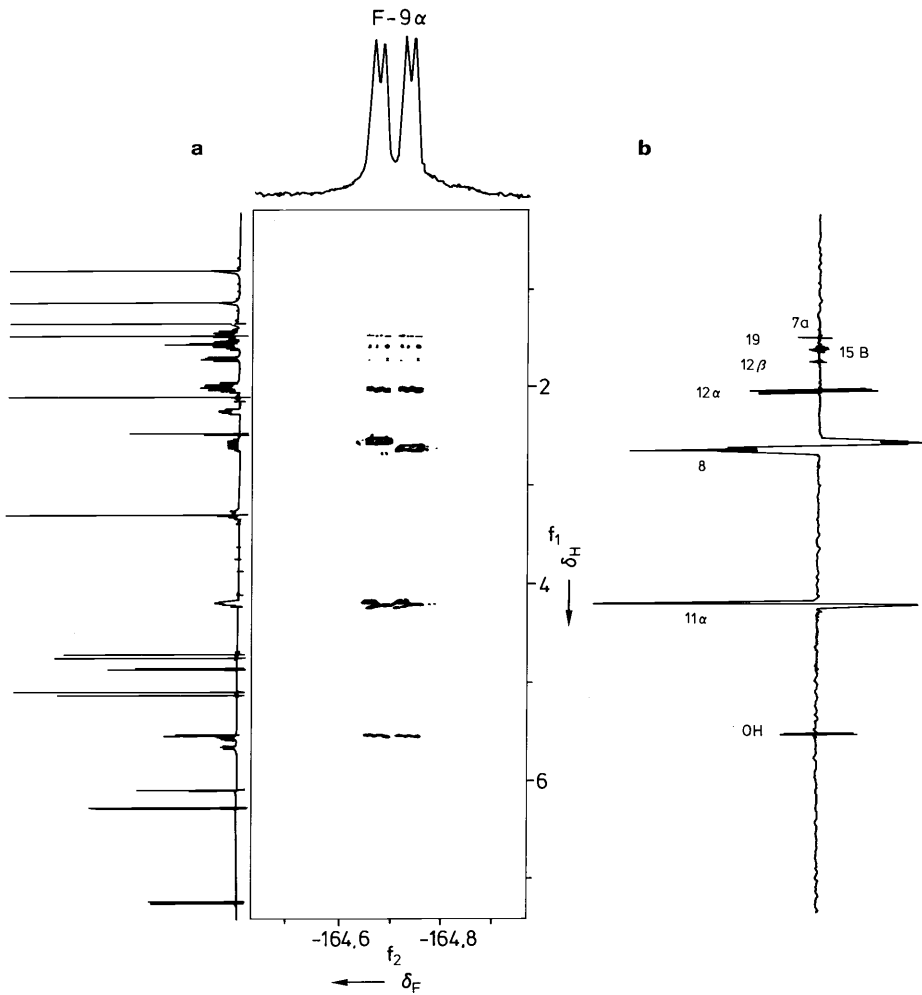
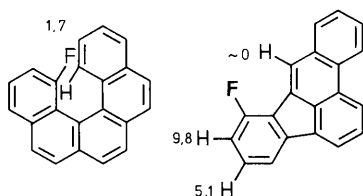


Abb. 42 Phasenempfindliches ^{19}F , ^1H -COSY-Spektrum (470 MHz) von F-9 α des Fluocinonids^{90a} (s. Tab. 83, Verbindung **A**; keine Entkopplung in f_1). **a** Konturplot (nur positive Signale), **b** Schnitt entlang f_1 (positive und negative Signale)

Tab. 84 Through-space-F,H-Kopplungen

Verbindungen	Lit.
	515–517
	517 a
	147, 477
	139

In der folgenden helixartigen Verbindung sowie im 7-Fluorbenzo[*b*]fluoranthren sind die F,H-Abstände wieder größer, so daß $J(\text{F,H})$ klein ausfällt^{515,517}:

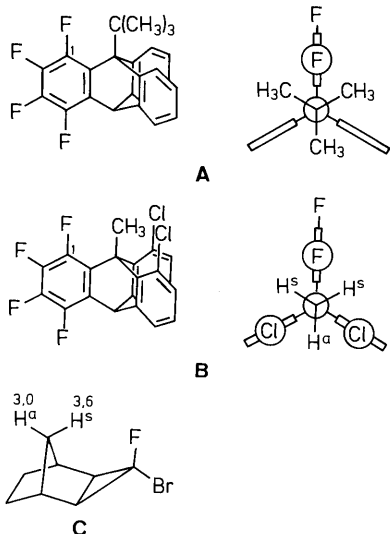


Für die Through-space-Kopplungen in polyzyklischen Aromaten wird eine direkte Orbitalwechselwirkung zwischen dem F-Atom und

dem das H-Atom tragenden C-Atom über den Raum verantwortlich gemacht⁵¹⁵, anders als im Falle der entsprechenden Kopplung zwischen F-Atomen (s. Abschn 3.8.4).

In Triptycenen tritt der Effekt ebenfalls auf; so liefert das *t*-Butyl-Derivat **A**, in dem die Rotation um die C⁹-C^α-Bindung gehindert ist, im ¹H-NMR-Spektrum für die sechs *syn*-ständigen H-Atome ein Dublett von 7,5 Hz, während die vom F-Atom abgewandten drei Methylprotonen nur mit 0,2 Hz koppeln⁵¹⁸. Im Derivat **B** lassen sich bei 203 K, wenn die Rotation der CH₃-Gruppe genügend langsam ist, zu den Protonen unterschiedliche Kopplungen des F-Atoms F-1 messen⁵¹⁹; die beiden dem Atom F-1 zugewandten Protonen H^s zeigen

eine kleinere Kopplungskonstante (6,1 Hz) als das abgewandte Proton H^a (8,7 Hz). In diesem Falle wird eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Fluor mit dem rückwärtigen Teil des C-H^a -Bindungsorbitals verantwortlich gemacht, wie sie auch durch die Verbindung **C** nahegelegt wird⁵¹⁸:



Zur theoretischen Beschreibung und Separierung der F,H- Kopplungsanteile über die Bindungen bzw. den Raum wurde zum einen die PRMO-INDO-Methode (partly restricted MO) herangezogen, z. B. bei den Toluol-Derivaten⁵¹² in Tab. 82, und zum anderen das IPPP-Verfahren (inner projections of the polarization propagator) für $^4J(\text{F,H})$ -Kopplungen⁵²⁰.

Spin,Spin-Wechselwirkungen über den Raum spielen auch bei ^{19}F , ^{13}C - und ^{19}F , ^{15}N -Kopplungen (Lit.^{517,521a} bzw. Lit.^{521b} sowie insbesondere bei ^{19}F , ^{19}F -Kopplungen (s. Abschn. 3.8.4) eine wichtige Rolle.

3.3 F,Be-Kopplungen

Von Alkali- und Erdalkalimetallen sind nur ein Fall einer Cs,F-Kopplung⁵²² (in $\text{Cs}[\text{Mo}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ $J(\text{Cs},\text{F}^{\text{ortho}}) = 57,8$ Hz) sowie einige Beispiele von Be,F-Kopplungen bekannt.

^{19}F , ^9Be -Kopplungen wurden sowohl in ^9Be - als auch in ^{19}F -NMR-Spektren mit Werten zwischen 28 und 40 Hz beobachtet. Wegen $I = 3/2$ des ^9Be -Kerns, der zu 100% vorliegt, treten im

^{19}F -NMR-Spektrum vier Linien gleicher Intensität auf^{520,523}:

	BeF_2	BeF_3^-	BeF_4^{2-}	BeF^+
$^1J(\text{F},\text{Be})$	38,5	36,5	33,8	40,5
	$\text{BeF}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})^-$		
$^1J(\text{F},\text{Be})$	28	38		

3.4 Kopplungen des Fluors mit Elementen der 3. Hauptgruppe

3.4.1 F,B-Kopplungen

^{19}F , ^{11}B -Kopplungen betragen bis ca. 200 Hz und sind in den Spektren beider Kernspezies beobachtbar; ^{11}B mit einer Häufigkeit von 80,4% und $I = 3/2$ bewirkt Aufspaltungen zu vier gleich intensiven Linien, während ^{10}B (19,6%, $I = 3$) wegen seines großen Kernquadrupolmoments als Kopplungspartner praktisch keine Rolle spielt.

Im Falle des BHF_2 wurde für $^1J(\text{F,B})$ experimentell ein negatives Vorzeichen ermittelt⁵²⁴, welches man allgemein für B-F-Verbindungen annimmt; allerdings wird für die Kopplung im BF_3 aufgrund der Korrelation zwischen δ_{F} und $^1J(\text{F,B})$ in Abb. 5 (S. 9) ein positives Vorzeichen vorgeschlagen³⁴. Diese Annahme wird kontrovers diskutiert und für $^1J(\text{F,B})$ im Gegensatz zu anderen X,B- Kopplungen auch eine signifikante Beteiligung des Orbital-Terms in Betracht gezogen³¹.

Die Abnahme des Betrags von $^1J(\text{F,B})$ mit abnehmender Elektronegativität der Halogen-Substituenten (Tab. 85) wird wie im Falle der ^{19}F -chemischen Verschiebungen (s. Abschn. 2.3) auf den zunehmenden π -Bindungscharakter der B-F-Bindung zurückgeführt, der im BF_3 am geringsten ist³⁴. Ähnliche Tendenzen sind auch bei den gemischten Tetrahalogenborat-Anionen festzustellen, deren F,B-Kopplungen sich mit Hilfe der Additivität der „paarweisen Substituentenkonstanten“ $\eta_{i,j}$ nach Gl.(17) beschreiben lassen^{36,37} (vgl. auch ^{19}F -chemische Verschiebungen in Abschn. 2.3):

$$^1J(\text{F,B}) = \sum \eta_{i,j} \quad (17)$$

Tab. 88 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
 1300 1325	
 1430 1387	339
 540 (Lit. 309) 548 (Lit. 550)	
 1600	345
 403 (Lit. 331) 342 (Lit. 550)	
 3647 (4 F ^a) 3419 (1 F ^a) 2812	339
 3601 3444	
 3614 2955	
 +3970 +3060	
 3552 3339	342, 343 a, 548 a, 321
 3247 3316	
 3464 3464	
 3158 3224	
 2754	342, 341
 2500 2100	
 2940 3330 3288	
 3400 3150 3115	
 1800	346, 344, 345
 2220 2500	
 3700;3600	
 3665 (4 F ^a) 3555 (1 F ^a)	343 b, 332, 350

3.8 Kopplungen des Fluors mit den Halogenen

Die Kopplungen von F-Atomen untereinander treten in den verschiedenartigsten Strukturtypen auf und liegen in überaus großer Zahl vor, während die übrigen Halogen-Fluor-Spin, Spin-Wechselwirkungen von untergeordneter Bedeutung sind (s. Abschn. 3.8.5).

3.8.1 Übersicht über F,F-Kopplungen

F,F-Kopplungen wurden bis ca. 620 Hz beobachtet und ließen sich in π -Elektronensystemen noch über 14 Bindungen auflösen. Die in den folgenden Abschn. 3.8.2 bis 3.8.4 aufgeführten F,F-Kopplungen entstammen Lit.⁴⁷⁷, soweit nicht anders vermerkt (s.a. Lit.^{3,4}).

Beim Vorliegen komplexer Spektren lassen sich Spektrenvereinfachungen z. B. durch ^1H -Breitband- oder selektive Entkopplung sowie durch Aufnahme von zweidimensionalen NMR-Spektren vornehmen (Abb. 8 und 40); gegebenenfalls müssen auch Computermethoden zur vollständigen Spektralanalyse herangezogen werden^{487,488}.

Nach theoretischen Rechnungen mit den unterschiedlichsten Verfahren spielt der Fermi-Kontakt-Term (s. Bd. 1, Kap. 3, Abschn. 2.2) nicht unbedingt die Hauptrolle; der Spin-Dipol- sowie der Orbital-Term können ebenfalls erhebliche Beiträge liefern oder sogar dominieren. Generell fallen die Ergebnisse je nach Methode unterschiedlich aus und zeigen zu meist auch keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment^{477,481}. Für einige spezielle Verbindungsklassen konnten jedoch mit theoretischen Rechnungen z. T. recht gute Resultate erzielt werden, z. B. im Falle der Polyfluorbenzole und substituierten Pentafluorbenzole (s.u.).

Von besonderem Interesse sind Kopplungen zwischen räumlich nahe benachbarten F-Atomen (Through-space Kopplungen) sowie Rechenmethoden zu ihrer Beschreibung⁵⁷¹.

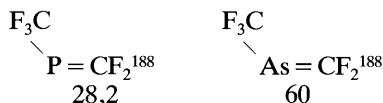
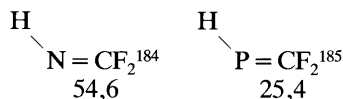
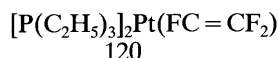
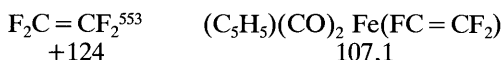
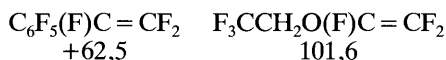
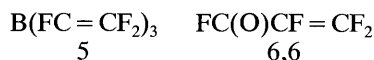
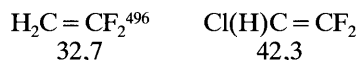
Die einzig denkbare F,F-Kopplung über eine Bindung, die im F_2 , ist nicht meßbar; theoretisch wurden je nach Rechenmethode Werte zwischen 1000 und 5000 Hz erhalten⁵⁵².

3.8.2 F,F-Kopplungen über zwei Bindungen

Geminale F,F-Kopplungen sind bis ca. 620 Hz groß; grob lassen sich die drei folgenden Strukturtypen unterscheiden: $\text{C}(\text{sp}^3)\text{F}_2$, $\text{C}(\text{sp}^2)\text{F}_2$ sowie XF_2 mit $\text{X} \neq \text{C}$.

Bei aliphatischen CF_2 -Gruppen wurden geminale F,F-Kopplungen bis +350 Hz gemessen; sie nehmen mit größer werdender Elektronegativität von Substituenten ab und haben in Fluoroxirane die kleinsten Werte (Tab. 89).

Sind die beiden F-Atome an ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom gebunden, treten $^2J(\text{F},\text{F})$ -Werte bis +124 Hz auf, wobei die höchsten Werte im Perfluorethylen sowie für die Trifluorvinyl-Gruppe als Ligand in Metall-Komplexen beobachtet werden:

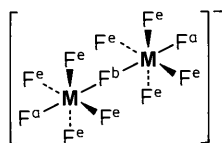


Die Daten von weiteren Trifluorethylen-Verbindungen sind zusammen mit den $^3J(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen in Tab. 93 aufgeführt. 2J weist in Verbindungen dieser Art eine Korrelation mit den δ_{F} -Werten der zum Substituenten *cis*-ständigen F-Atome auf⁵⁵³.

Bei den geminalen F,F-Kopplungen in XF_2 -Systemen ist die beobachtete Variation mit Werten von 0 bis über 600 Hz besonders groß (Tab. 90). So liegen für einige Elemente wie Si, Ge und Sn oder Ti, V und W die $^2J(\text{F},\text{F})$ -Werte deutlich unter 100 Hz, während bei $\text{X} = \text{N}$, also für NF_2 -Gruppen, mit 440 bis 620 die größten $^2J(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen zu verzeichnen sind. Sehr große geminale Kopplungen werden auch in Verbindungen mit Cl, I oder Kr als Zentralatom beobachtet. In PF_2 - und SF_2 -Verbindungen fällt andererseits der große Bereich bis weit über 300 Hz auf.

Schließlich seien die zweikernigen Komplexe des Typs $\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ genannt; mit den Hauptgruppenelementen Sn, As und Sb als Zentralatom

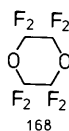
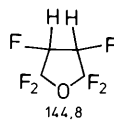
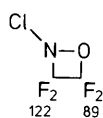
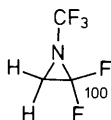
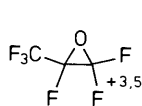
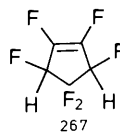
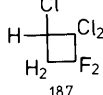
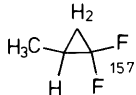
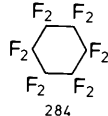
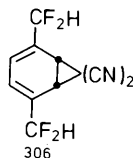
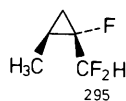
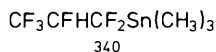
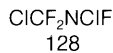
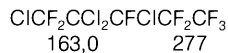
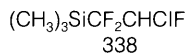
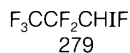
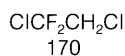
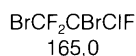
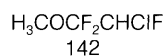
sind für die Kopplung des Brückenatoms F^b mit F^a besonders kleine ²J(F,F)-Werte typisch, im Gegensatz zu den komplexen Anionen mit **M** = Ti, Nb oder Ta, für die diese Kopplungen jeweils die größten sind (vgl. Abb. 27):



M	Sn	As	Sb	Ti	Nb	Ta
a,b	< 10	~ 0	~ 0	135	200	165
a,e	46	127	100	38	70	23,0
b,e	11	51	53	44	70	41,8
Lit	397	286	286	397	408	408

Tab. 89 ²J(F,F)-Kopplungen in C(sp³)F₂-Gruppen

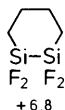
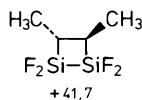
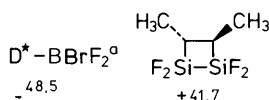
Verbindungen



Tab. 90 ²J(F,F)-Kopplungen in XF₂-Gruppen (X ≠ C)

Verbindungen

Lit.

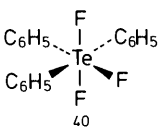
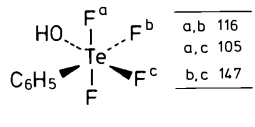
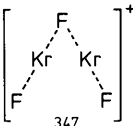
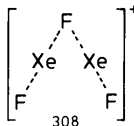
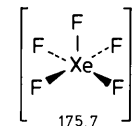
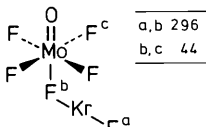
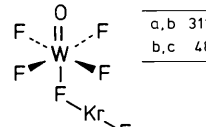
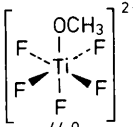
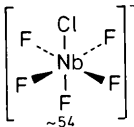
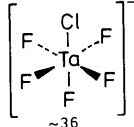
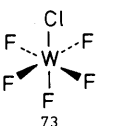
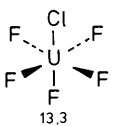
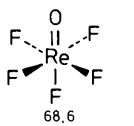
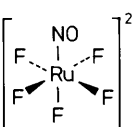
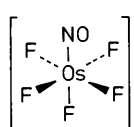
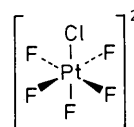


53, 554

Tab. 90 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
<div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{F} \quad \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ 11,0</div><div>$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{array}$<div><div>a, b 19,5</div><div>a, c 36,6</div><div>b, c 36,6</div></div></div></div>	216a, 209
<div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{C}-\text{O} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$<div><div>M</div><div><div>Si 2,4</div><div>Ge 49,2</div><div>Sn 44,3</div></div></div></div></div>	218, 221
<div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{F} \quad \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ge} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ 35,2</div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{F} \quad \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ 32</div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{F} \end{array} \right]^{2-}$ 65</div></div>	218, 221
<div><div>$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]^+$ 78</div><div>$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NF}_2$ 570</div><div>$\text{FN}=\text{CBr}_2\text{CBrFNF}_2$ 446</div></div>	
<div><div>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CFC}(\text{NF}_2)$ 588</div><div>$\begin{array}{c} \text{NF}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{NF}_2 \end{array}$ 615</div></div>	
<div><div>$\text{CH}_3\text{P}(\text{H})\text{F}_3$ 19</div><div>$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$ 70</div><div>$\begin{array}{c} \text{F}^a \\ \\ \text{F}^c \quad \text{P} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{F}^b \end{array}$<div><div>a, b 19</div><div>a, c 104</div><div>b, c 91</div></div></div></div>	
<div><div>Cl_2PF_3 142</div><div>$\begin{array}{c} \text{O}=\text{P} \quad \text{O}=\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \end{array}$ 300</div><div>$(\text{CH}_3)_3\text{NPF}_5$ 55</div><div>ClPF_5^- 56</div></div>	477, 274
<div><div>$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_3$ 72</div><div>$(\text{CH}_3)_3\text{NASF}_5$ 120</div></div>	545
<div><div>$\text{SF}_5-\text{N}=\text{SF}-\text{N}=\text{SF}_2$ 11,5</div><div>$\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{CBr}(\text{CF}_3)\text{N}=\text{SF}_2$ 11,2</div></div>	302
<div><div>SF_4 79,9</div><div>CF_3SF_3 68</div><div>$\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_3$ 69,8</div><div>$\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_3$ 162,4</div></div>	293, 306, 304
<div><div>$\begin{array}{c} \text{F}^a \\ \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{F}^a \end{array}$<div><div>a, e 154,4</div><div>a, a 18,8</div></div></div><div>$\begin{array}{c} \text{F}^a \\ \\ \text{F}^c \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{F}^d \\ \\ \text{F}^b \end{array}$<div><div>a, b 86,3</div><div>a, c 32,8</div><div>b, c 32,2</div><div>a, d 40,2</div><div>b, d 156,0</div><div>c, d 63,5</div></div></div><div><div>ClSF_5 148,5</div><div>F_5SSF_5 152</div></div></div>	315, 293, 295
<div>$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \quad \text{S} \quad \text{CF}_2-\text{CF}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \quad \text{CF}_2-\text{CF}_2 \end{array}$<div><div>101,6</div></div></div>	556

Tab. 90 (Fortsetzung)

Verbindungen	Lit.
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{SF}_2$ 196 $\text{OS}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NSF}_2)_2$ 210	555
SeF_4 26 HOSeF_5 227 $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ 226	327, 333
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TeF}_5$ 148 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NTeF}_5$ 165 HOTeF_5 182	343 a, 538 a, 339
 40 	345, 346
ClF_3 421 ClF_4^+ 130 ClF_5 133 BrF_5 75 IF_5 85	355, 355, 356, 377, 358
O_2ClF_3 443 OIF_5 280 $[\text{O}_2\text{IF}_4]^-$ 202 $[\text{OIF}_6]^-$ 195	371, 358, 369, 349
 347  308  175, 7	377, 383, 382
 	378
 44,0  ~54  ~36	218, 412
 73  13,3  68,6	419, 441 a, 358
 73,7  68,3  39	443, 439

^a D = Donor, s. Abb. 43 ^b s. Abb. 13 ^c s. Abb. 14

3.8.3 F,F-Kopplungen über drei Bindungen

$^3J(\text{F},\text{F})$ -Werte wurden bis über 300 Hz beobachtet, haben in FCCF-Systemen zumeist ein negatives Vorzeichen (Ausnahme z. B. $^3J^{\text{cis}}$ in *cis*-Difluorethylen) und zeigen in den verschiedenen Verbindungstypen unterschiedliches Verhalten.

In aliphatischen Verbindungen beträgt $|^3J(\text{F},\text{F})|$ bis ca. 40 Hz, wobei zumeist negative Vorzeichen ermittelt wurden (Tab. 91). Für Perfluoralkyl-Verbindungen sind relativ kleine $^3J(\text{F},\text{F})$ -Kopplungskonstanten typisch, während $^4J(\text{F},\text{F})$ häufig um 10 Hz beträgt; je-

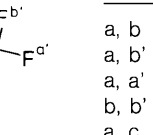
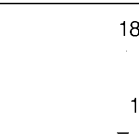

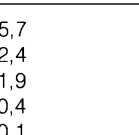
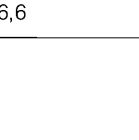


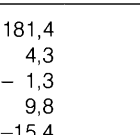
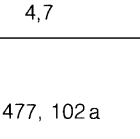
doch bewirken Substituenten $\text{R} \neq \text{CF}_2$ in $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{R}$ -Verbindungen eine deutliche Zunahme des Betrages von $^3J(\text{F},\text{F})$. Wie auch die Daten der Polyfluor- und Chlorfluorethane erkennen lassen (Chlorfluorpropane s. Lit.^{82b}), nehmen die Beträge von $^3J(\text{F},\text{F})$ mit steigender Zahl von H- und Cl-Atomen stark zu. Daraus ist generell eine Erhöhung von $^3J(\text{F},\text{F})$ (Abnahme des Betrages) bei zunehmender Elektronegativität E_{N} der Substituenten abzulesen; dafür wird die folgende Beziehung Gl.(18) angegeben⁵⁶⁰:

$$^3J(\text{F},\text{F}) = -91,4 + 6,15 \sum E_{\text{N}} \quad (18)$$

Tab. 91 Vicinale F,F-Kopplungen in Fluoralkyl-Verbindungen

Verbindungen			Lit.
$\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c\text{Cl}$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NF}_2$	
a, b < 1 b, c 1,8 (a, c 8,9)	a, b < 1 b, c < 1 (a, c 9,9)	a, b < 1 b, c 1 (a, c 8,6)	
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$ 1,4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 2,2	CF_3CF_3 3,5	CF_3ClF_2 4,6
CF_3CClF_2 1	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 6	$\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 9,5	92
CF_3CHF_2 3	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 16	$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 16,5	92
CF_3CHClF 11	$\text{CCl}_2\text{FCHF}_2$ 15	$\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 23	92
$\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$ 12,8	$\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CHF}^c$ a, b 1,0 b, d 31,5 a, c 0,0 c, d 19,1 (a, d 9,6) (b, c 179)		
$\text{CHClFCF}_2\text{OCHF}_2$ -10,8			445 d
$\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CClIF}^c$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 22,5	$\text{CF}_3^a\text{CF}_2^b\text{CF}_2^c\text{CF}_2^d\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-C-C}_6\text{H}_5$ CH_3 (Lit. 82c) OH	
a, b < 1 b, c 14,6 (a, c 10,8)		a, b 2,7 (a, c 10,2) b, c 5,0 (b, d 16)	

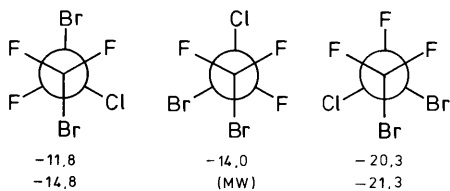
Tab. 91 (Fortsetzung)

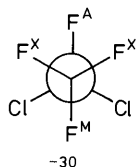
Verbindungen		Lit.		
X=		Cl	Br	I
	a, b	189,0	185,7	181,4
	a, b'	0,9	2,4	4,3
	a, a'	4,9	1,9	- 1,3
	b, b'	10,7	10,4	9,8
	a, c	- 5,8	-10,1	-15,4
	b, c	8,3	6,6	4,7
	a, b 177 a, c 1,4 b, c 24,3			477, 102 a
	a, a' +256 b, b' +278 a, b - 6,7 a, b' +1,8 b, b'' -1,1 b, b'' -6,2			557
				558, 559
a, c -11,9 b, c +5,9	-12,9 +30,5	-16,7 +25,2	-12,4 +28,7	
	a, b 3 b, c 15 c, d 2	a, c 12 c, e 1 a, d 3		
	2a, 2e 291 3a, 3e 286 4a, 4e 284	3a, 4e 13,5 3e, 4e 13,5 3a, 4a 0 3e, 4a 13	3a, 5e 25 3e, 5e 6 3a, 5e 2 4a, 2a 20 4a, 2e 3	

Entsprechend wird der für C_2F_6 gemessenen ^3J -Kopplung von 3,5 Hz ein positives Vorzeichen zugeschrieben.

Die für diese offenkettigen Systeme genannten vicinalen F,F-Kopplungen stellen gewichtete Mittelwerte der 3J -Werte der einzelnen Konformeren dar. In einzelnen Fällen wie beim $\text{CBrF}_2\text{CBrClF}$ gelang es, die innere Rotation bei 150 K einzufrieren und die Kopplungen der einzelnen Konformeren direkt zu messen^{561a}. Im Falle des $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ resultiert bei

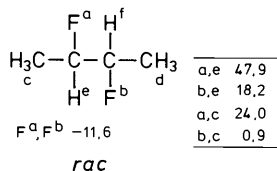
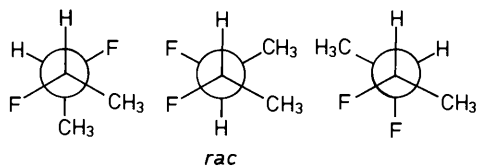
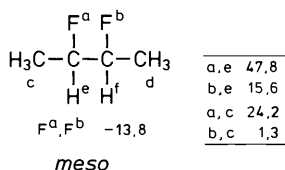
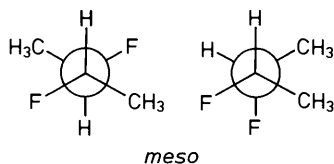
103 K ein statisches Molekül (AMX_2 -Spinsystem) mit den angegebenen F,F-Kopplungskonstanten⁸³.





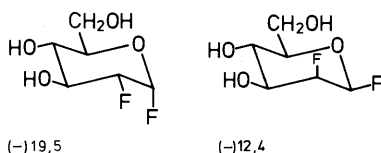
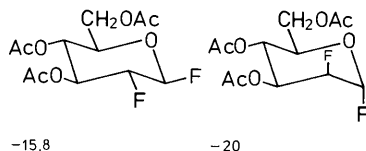
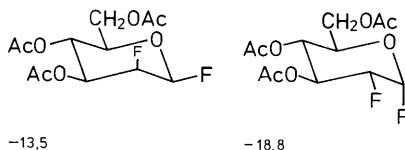
189 K:	$^3J(\text{F},\text{F})$	7
103 K:	$^2J(\text{F}^{\text{M}},\text{F}^{\text{X}})$	115
	$^3J(\text{F}^{\text{A}},\text{F}^{\text{M}})$	15
	$^3J(\text{F}^{\text{A}},\text{F}^{\text{X}})$	-18

Bei anderen Verbindungen dieser Art wurden Konformationsanalysen durchgeführt und aus der Lösungsmittelabhängigkeit (z. B. $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$, Lit.⁶⁵; CHF_2CHF_2 , Lit.⁵⁶⁰) oder der Temperaturabhängigkeit von $^3J(\text{F},\text{F})$ die einzelnen Konformeren zukommenden vicinalen F,F-Kopplungen ermittelt, z. B. beim *meso*- und *rac*-2,3-Difluorbutan⁵⁶². An diesen Isomeren wurden detaillierte Untersuchungen mit Hilfe der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie theoretische Rechnungen vorgenom-



men; danach ist bei der *meso*-Form das *gauche*-Konformere das stabilere, während im Falle der *rac*-Verbindung alle Konformeren ähnliche Energien besitzen und entsprechend in nahezu gleichen Anteilen vorliegen. Die für die *rac*-Form abgeleiteten Werte $^3J_g(\text{F},\text{F}) = -14,0$ und $^3J_r(\text{F},\text{F}) = 0$ Hz liefern unter Be-

rücksichtigung der Besetzungszahlen einen Mittelwert von $-11,5$ Hz, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment⁵⁶². Im Zusammenhang mit der Diederwinkel-Abhängigkeit der vicinalen F,F-Kopplungen fallen die Daten von $-\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Fragmenten in Cyclobutanen und -butenen auf, die für $^3J_{\text{cis}}$ und $^3J_{\text{tr}}$ große Werte mit entgegengesetzten Vorzeichen aufweisen (s. Tab. 91). In 1,2-Difluorpyranosen wurden $^3J(\text{F},\text{F})$ -Werte zwischen -20 und -10 Hz beobachtet^{477,493a}.

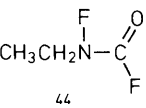
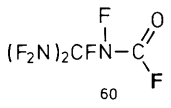
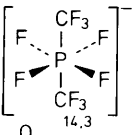



Aus der Vielzahl von vicinalen F,F-Kopplungskonstanten sind in Tab. 92 noch einige genannt, bei denen die Kopplung über ein Heteroatom verläuft.

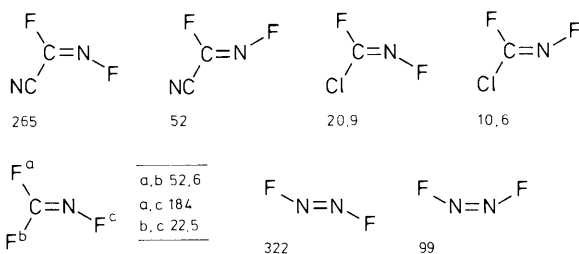
Für $^3J(\text{F},\text{F})$ -Kopplungen gilt generell, daß ein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen $^3J(\text{F},\text{F})$ und dem Diederwinkel (Karplus-Beziehung) nicht in Erscheinung tritt, bedingt durch die Dominanz der Substituenteneffekte.

Für Fluorethylene ist typisch, daß die vicinalen Kopplungen *trans*-ständiger F-Atome betragsmäßig immer größer als die entsprechenden Kopplungen *cis*-ständiger F-Atome sind (Tab. 93). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die $^3J_{\text{tr}}$ -Werte sämtlich ein negatives Vorzeichen besitzen, während für $^3J_{\text{cis}}$ negative und positive Vorzeichen auftreten können; $^3J_{\text{cis}}$ nimmt in Trifluorethylenen mit steigender Elektronegativität des Substituenten zu.

Tab. 92 Über Heteroatome verlaufende vicinale F,F-Kopplungen ³J(F,F)

Verbindungen			Lit.
CF ₃ SiF ₃ 11,0	CF ₃ SiHF ₂ 6,4	CF ₃ SiH ₂ F <0,3	203 a
CF ₃ NHF 26,7	CF ₃ CF ₂ NHF 21,0	C ₆ H ₅ CClFNF ₂ 8	563, 477
			
CF ₃ PF ₂ 5,8	(CF ₃) ₂ PF 3,5	(CF ₃) ₂ P(O)F 7,8	
	CF ₃ PFN(CH ₃) ₂ 2,3		
	CF ₃ OF 33,8	(CF ₃) ₂ CFOF 23,1	
CF ₃ SF 27	CF ₃ S(O)F 8		

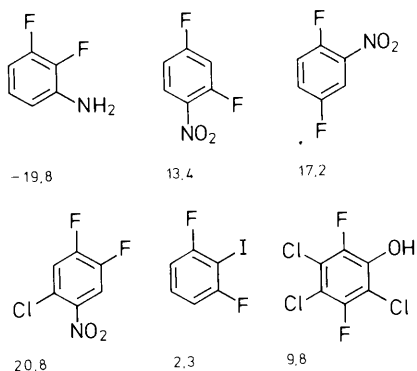
Befinden sich ein oder zwei F-Atome an einem Heteroatom, können ebenfalls große Kopplungsbeträge auftreten, insbesondere über eine Doppelbindung:



Im Difluoracetylen wurde ³J(F,F) zu 2,1 Hz^{186b} und im Difluorocyclopropon zu 23 Hz^{186c} bestimmt, in beiden Fällen über die ¹³C-Satelliten.

Polyfluorbenzole weisen mit ³J(F,F)-Werten zwischen -18 und -21 Hz nur eine geringe Variation auf (Tab. 94), die allerdings durch andere Substituenten merklich vergrößert wird (-15 bis -33 Hz).

Auch die J(F,F)-Kopplungen über vier und fünf Bindungen lassen eine starke Substituentenabhängigkeit erkennen, wobei *meta*-Kopplungen sowohl besonders große als auch relativ kleine Beträge mit beiderlei Vorzeichen annehmen können und *para*-Kopplungen durch Substituenten gegenüber ⁵J(F,F) im 1,4-Difluorbenzol z.T. stark verringert sein können (Tab. 95 und 96):



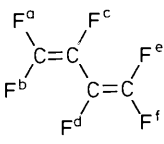
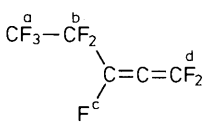
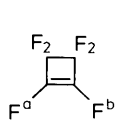
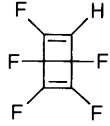
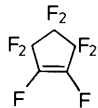
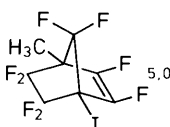
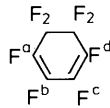
Tab. 93 F,F-Kopplungen in Fluorethylenen und weiteren ungesättigten Fluor-Verbindungen

	$^2J(\text{F},\text{F})$	$^3J_{\text{cis}}(\text{F},\text{F})$	$^3J_{\text{tr}}(\text{F},\text{F})$	Lit.
	32,8	—	—	496
	—	-18,7	—	
	—	—	-132,7	
	87	+33	-119	
	+124	+73,3	-111,4	553
	—	11,8	—	103 a
	—	—	132,9	103 a
	41,0	—	—	103 a
	16,3	23,0	110,0	564
	27	(+)35	(-)118	
	60,0	+40,3	(-)120,2	

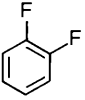
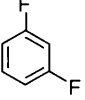
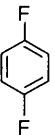
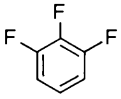
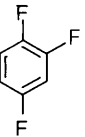
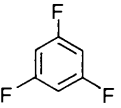
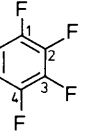
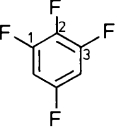
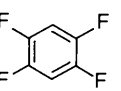
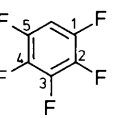
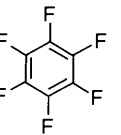
Tab. 93 (Fortsetzung)

	² J(F,F)	³ J ^{cis} (F,F)	³ J ^{tr} (F,F)	Lit.
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	73	(+)57	(-)123	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	78	(+)58	(-)115	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_9 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	+ 81,2	+36,5	-107,5	
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	—	+37,9	—	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	—	—	-129,7	
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{I} \end{array}$	—	30,5	—	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{I} \end{array}$	—	—	143,4	
$\begin{array}{c} \text{F}_5\text{C}_6 \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{I} \end{array}$	—	—	152	
$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{Re(CO)}_5 \end{array}$	—	—	141	

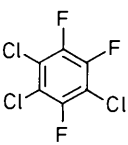
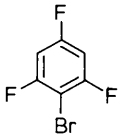

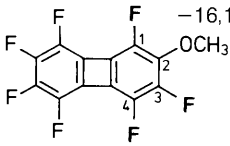
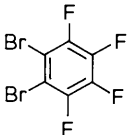
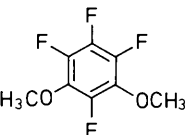
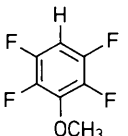
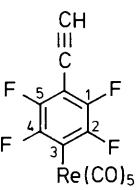
Tab. 93 (Fortsetzung)

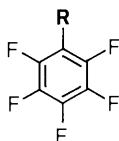
			Lit.
	a, b + 50,7 a, c + 31,91 b, c - 118,6 c, d - 30,3 a, d + 2,4 b, d + 14,2	a, e + 2,5 a, f + 4,8 b, e + 11,3	95
	a, b 2,9 b, c 23,0 a, c 5,8 c, d 37,9 b, d 6,0		97c
	-8,8		a, b
	3,8		
	3		
	5,0		
		a, b 2 b, c 1 a, c 10	

Tab. 94 F,F-Kopplungen in Polyfluorbenzolen⁵⁰⁵

Verbindungen	$J_{ortho}(F,F)$	$J_{meta}(F,F)$	$J_{para}(F,F)$
	-20,8	-	-
	-	+6,5	-
	-	-	+17,6
	-19,9	+6,4	-
	-20,4	+3,2	+15,1
	-	+5,8	-
 1,2 -19,5 2,3 -18,5	+2,5	+12,7	
 1,3 +5,6 1,5 +1,8	-19,7	+10,9	
	-20,7	-0,2	+13,3
 1,2 -20,6 2,3 -18,7	1,3 +1,2 1,5 -2,0 2,4 -1,2	+ 8,8	
	-20,3	-3,0	+ 3,9

Tab. 95 F,F-Kopplungen in substituierten Polyfluorbenzolen

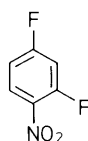
Verbindungen	$J_{ortho}(F,F)$	$J_{meta}(F,F)$	$J_{para}(F,F)$
	20,6	0,8	9,0
		5,9	
	22,3		
 -16,1 1 OCH ₃ 2 3 4	+7,2	+18,6	
 1,2 -21,5 2,3 -19,6	2,8	8,2	
	21	~0	6
	20,4	1,8	9,6
 CH C 5 4 3 2 1 Re(CO) ₅	33,4	1,5 4,2 2,4 6,4	17,6

Tab. 96 F,F-Kopplungen in substituierten Pentafluorbenzolen⁵⁶⁵

R	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(2,5)$	$J(2,6)$	$J(3,4)$	$J(3,5)$
H	-20,6	+1,2	+8,8	- 2,0	-18,8	-1,2
CH ₃	-20,9	-0,1	+8,6	- 0,6	-19,4	-2,3
CN	-20,1	+5,9	+8,1	- 7,9	-19,5	+0,3
NH ₂	-20,5	-7,3	+5,1	+ 4,6	-20,8	-2,4
NO ₂	-21,2	+5,4	+6,7	-10,0	-19,9	-0,4
Cl	-20,6	+0,5	+6,0	- 5,3	-19,8	-2,0

Die Substituenteneffekte in Fluorbenzolen sind additiv und lassen sich für die drei Kopplungstypen mit Hilfe der in Tab. 97 aufgeführten Inkremente nach Gl. (19) recht zuverlässig abschätzen; als Grundwerte sind dabei die aus Ausgleichsrechnungen erhaltenen Daten zu verwenden⁵⁶⁶:

$$^nJ^{\text{ber}}(\text{F},\text{F}) = ^nJ_0(\text{F},\text{F}) + \Sigma \Delta J(\text{F},\text{F}) \quad (19)$$



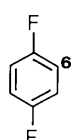
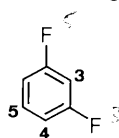
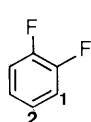
	+6,95 (Grundw. 4J_0)
	+5,61 (NO ₂ in Pos. 4)
ber.:	+12,56
exp.:	+13,4

Für die Polyfluorbenzole sowie die substituierten Pentafluorbenzole der Tab. 94 bzw. 96 wurden theoretische Berechnungen der F,F-Kopplungen mit der INDO-MO-Methode durchgeführt, wobei außer dem Fermi-Kontakt-Term auch der Spin-Dipol- sowie der Orbital-Term berücksichtigt wurden^{505,565}.

Daten von monozyklischen Heteroaromaten, insbesondere Azaaromaten, sind in Tab. 98 zusammengestellt; hier fallen die Trifluorpyrazine durch ihre über 40 Hz großen 3J -Kopplungen auf. Die F,F-Kopplungen in bi- und polyzyklischen Aromaten werden zusammen mit den weitreichenden Kopplungen in Abschn. 3.8.4 behandelt.

Tab. 97 Substituentenkonstanten $\Delta J(\text{F},\text{F})$ zur Abschätzung der F,F-Kopplungen in substituierten Fluorbenzolen⁵⁶⁶

Positionen:

Grundwerte $^nJ_0(\text{F},\text{F})$:


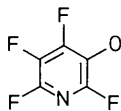
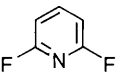
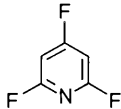

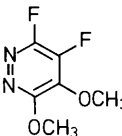
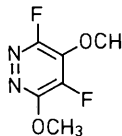
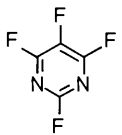
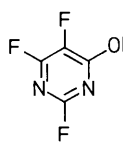

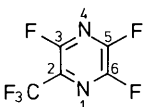
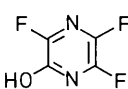
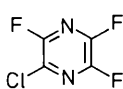
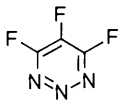
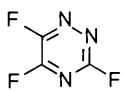
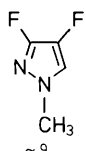
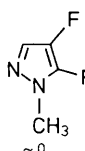
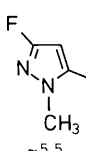
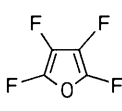
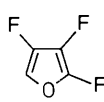
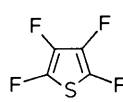
-19,95

+6,95

+18,30

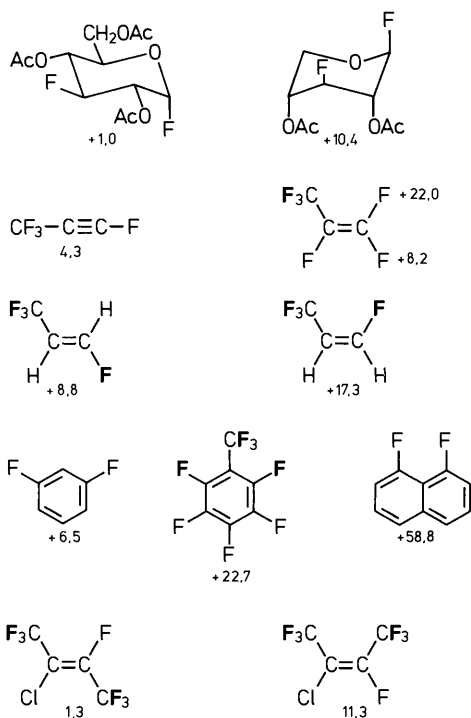
Substituent	1	2	3	4	5	6
CF ₃	+1,19	+0,55	-5,30	+4,81	+1,52	+0,24
CN	+0,32	-0,27	-5,83	+5,00	+2,27	-0,78
NH ₂	+0,06	-1,31	+7,06	-8,61	-0,46	-2,98
NO ₂	-0,05	-0,38	-7,67	+5,61	+1,48	-0,73
OH	+0,49	-1,79	+2,81	-4,24	-2,05	-2,78
F	+0,39	-0,60	-0,60	-3,85	-1,62	-3,29
Cl	+0,14	-0,38	-3,32	-0,41	-0,16	-1,99
Br	-1,10	-0,20	-3,12	+0,48	-0,28	-1,97
I	-1,67	-0,40	-4,65	-1,94	+3,60	-1,12

Tab. 98 F,F-Kopplungen in monozyklischen Heteroaromaten

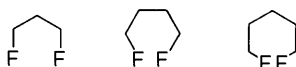
Verbindungen	Lit.																								
 <table><tr><td>2,3</td><td>-20,3</td></tr><tr><td>3,4</td><td>-18,1</td></tr></table> <table><tr><td>2,4</td><td>+13,7</td></tr><tr><td>2,6</td><td>-15,0</td></tr><tr><td>3,5</td><td>0,0</td></tr></table> <table><tr><td>2,5</td><td>+26,3</td></tr></table>	2,3	-20,3	3,4	-18,1	2,4	+13,7	2,6	-15,0	3,5	0,0	2,5	+26,3	138, 567												
2,3	-20,3																								
3,4	-18,1																								
2,4	+13,7																								
2,6	-15,0																								
3,5	0,0																								
2,5	+26,3																								
 <table><tr><td>5,6</td><td>20,2</td></tr><tr><td>4,5</td><td>17,5</td></tr></table> <table><tr><td>2,4</td><td>19,8</td></tr><tr><td>4,6</td><td>9,7</td></tr><tr><td>2,6</td><td>15,6</td></tr></table> <table><tr><td>2,5</td><td>23,0</td></tr></table>	5,6	20,2	4,5	17,5	2,4	19,8	4,6	9,7	2,6	15,6	2,5	23,0	138												
5,6	20,2																								
4,5	17,5																								
2,4	19,8																								
4,6	9,7																								
2,6	15,6																								
2,5	23,0																								
 <p>-12,2</p>  <table><tr><td>2,6</td><td>-13,0</td></tr><tr><td>2,4</td><td>+19,2</td></tr></table>	2,6	-13,0	2,4	+19,2	508 b																				
2,6	-13,0																								
2,4	+19,2																								
 <table><tr><td>3,5</td><td>25</td></tr><tr><td>3,6</td><td>31</td></tr><tr><td>5,6</td><td>18</td></tr></table>  <p>29</p>  <p>26</p>	3,5	25	3,6	31	5,6	18	142 b, 477																		
3,5	25																								
3,6	31																								
5,6	18																								
 <table><tr><td>2,5</td><td>26,0</td></tr><tr><td>5,6</td><td>17,9</td></tr><tr><td>2,4</td><td>n.b.</td></tr></table>  <table><tr><td>2,5</td><td>24,8</td></tr><tr><td>5,6</td><td>16,4</td></tr><tr><td>2,6</td><td>4,6</td></tr></table>  <p>27,5</p>	2,5	26,0	5,6	17,9	2,4	n.b.	2,5	24,8	5,6	16,4	2,6	4,6	143, 143 a, 477												
2,5	26,0																								
5,6	17,9																								
2,4	n.b.																								
2,5	24,8																								
5,6	16,4																								
2,6	4,6																								
 <table><tr><td>5,6</td><td>19,7</td></tr><tr><td>3,5</td><td>7,9</td></tr><tr><td>3,6</td><td>43,9</td></tr></table>  <table><tr><td>5,6</td><td>16,5</td></tr><tr><td>3,5</td><td>12,0</td></tr><tr><td>3,6</td><td>51,0</td></tr></table>  <table><tr><td>5,6</td><td>17,2</td></tr><tr><td>3,5</td><td>5,6</td></tr><tr><td>3,6</td><td>44,6</td></tr></table>	5,6	19,7	3,5	7,9	3,6	43,9	5,6	16,5	3,5	12,0	3,6	51,0	5,6	17,2	3,5	5,6	3,6	44,6	144						
5,6	19,7																								
3,5	7,9																								
3,6	43,9																								
5,6	16,5																								
3,5	12,0																								
3,6	51,0																								
5,6	17,2																								
3,5	5,6																								
3,6	44,6																								
 <table><tr><td>4,5</td><td>23</td></tr></table>  <table><tr><td>3,5</td><td>23</td></tr><tr><td>3,6</td><td>35</td></tr><tr><td>5,6</td><td>24</td></tr></table>	4,5	23	3,5	23	3,6	35	5,6	24	146, 145																
4,5	23																								
3,5	23																								
3,6	35																								
5,6	24																								
 <p>~9</p>  <p>~0</p>  <p>~5,5</p>	151																								
 <table><tr><td>2,3</td><td>+15,5</td></tr><tr><td>3,4</td><td>+5,5</td></tr><tr><td>2,4</td><td>-13,5</td></tr><tr><td>2,5</td><td>-20,5</td></tr></table>  <table><tr><td>2,3</td><td>15,1</td></tr><tr><td>3,4</td><td>7,4</td></tr><tr><td>2,4</td><td>9,9</td></tr></table>  <table><tr><td>2,3</td><td>7</td></tr><tr><td>3,4</td><td>7</td></tr><tr><td>2,4</td><td>17</td></tr><tr><td>2,5</td><td>31</td></tr></table>	2,3	+15,5	3,4	+5,5	2,4	-13,5	2,5	-20,5	2,3	15,1	3,4	7,4	2,4	9,9	2,3	7	3,4	7	2,4	17	2,5	31	154, 568, 156		
2,3	+15,5																								
3,4	+5,5																								
2,4	-13,5																								
2,5	-20,5																								
2,3	15,1																								
3,4	7,4																								
2,4	9,9																								
2,3	7																								
3,4	7																								
2,4	17																								
2,5	31																								

3.8.4 Weitreichende und Through-space-F,F-Kopplungen

Bei der Spin,Spin-Wechselwirkung zwischen F-Atomen über mehr als drei Bindungen ist immer in Betracht zu ziehen, daß die Kopplungsinformation nicht nur über das Bindungselektronensystem, sondern auch über den Raum vermittelt werden kann. So zeigen die Kopplungen in der folgenden Gegenüberstellung immer dann deutlich größere Werte, wenn die koppelnden Kerne räumlich benachbart sind:

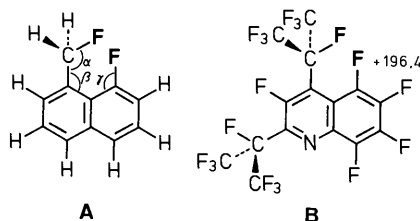


Kopplungen über den Raum⁵¹⁴ (Through-space-Kopplungen) treten in den verschiedensten Verbindungstypen auf (Tab. 99), bei denen eine der folgenden typischen Anordnungen vorliegt:



Besonders große Kopplungskonstanten sind z. B. bei polyzyklischen Fluoraromaten anzutreffen. Hier wurden die 1,8-Difluornaphthaline ausführlich studiert, deren 4J -Werte substituentenabhängig sind^{511b}; dagegen ist bei den Benzophenanthrenen keinerlei Substituenteneinfluß auf $J(\text{F},\text{F})$ erkennbar⁵¹⁶. In helixartigen Molekülen ist der F-F-Abstand größer, so daß die Kopplungskonstanten kleine Werte annehmen⁵¹⁵.

Diese über den Raum erfolgende Wechselwirkung wird durch ein Modell beschrieben, in dem aus den Einzentren-Orbitalen zweier freier Elektronenpaare an den beiden F-Atomen durch Überlappung Zweizentren-MO's gebildet werden^{109,570}; somit sollte primär der Fermi-Kontakt-Mechanismus wirksam sein. Dieses Modell wird durch explizite Berechnung der Through-space-Kopplung mit der IPPP-Methode⁵⁷¹ (inner projections of the polarization propagator) am Naphthalin-Derivat **A** untermauert, das als Modell für die ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersuchte Chinolin-Verbindung **B** diente⁵⁷² (deren Struktur ist in Lit.⁵⁷¹ nicht korrekt wiedergegeben).



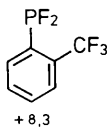
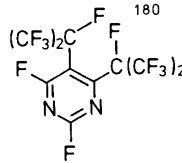
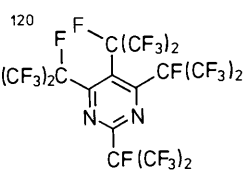
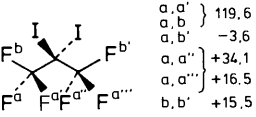
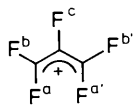
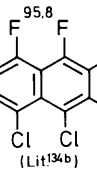
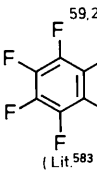
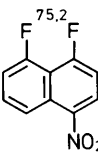
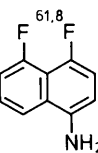
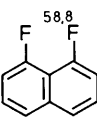
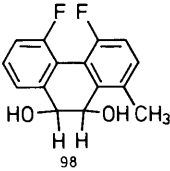
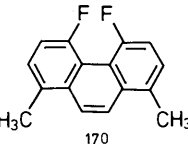
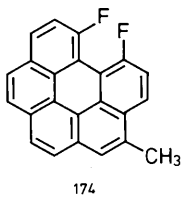
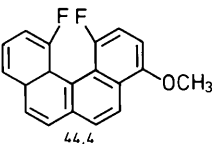
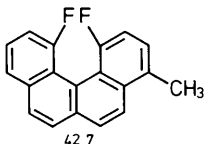
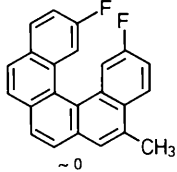
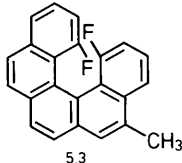
Die theoretischen Rechnungen belegen ferner eine exponentielle Abhängigkeit der Through-space-Kopplung vom Abstand der koppelnden F-Atome nach Gl.(20)⁵⁷¹, wie sie in ähnlicher Form bereits früher⁵⁷³ aus experimentellen Daten abgeleitet worden war:

$$J(\text{F},\text{F}) = 6800 \exp(-1,99 r_{\text{FF}}) \quad (20)$$

Die damit für Phenanthren und Benzophenanthren berechneten Kopplungen stimmen mit den experimentellen gut überein⁵⁷¹.

Auch bei sonstigen weitreichenden F,F-Kopplungen, wie sie in Tab. 100 zusammengestellt sind, muß in dem einen oder anderen Fall mit einem Beitrag der Through-space-Kopplung gerechnet werden, z. B. bei $^4J(\text{F},\text{F})$ im Perfluor-*n*-butan.

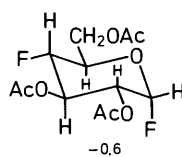
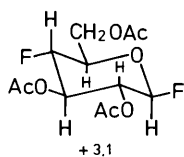
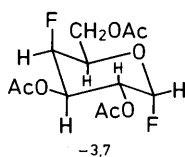
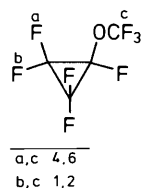
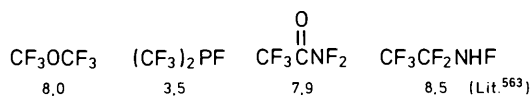
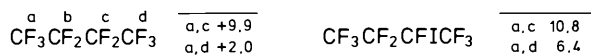
Tab. 99 Through-space-F,F-Kopplungen

Verbindungen	Lit.																
<div></div>	162, 163, 574																
<div><table><tr><td>a, a' }</td><td>119,6</td></tr><tr><td>a, b' }</td><td>-3,6</td></tr><tr><td>a, a'' }</td><td>+34,1</td></tr><tr><td>a, a''' }</td><td>+16,5</td></tr><tr><td>b, b' }</td><td>+15,5</td></tr></table><table><tr><td>a, b' }</td><td>-30,9</td></tr><tr><td>a, a' }</td><td>-140,3</td></tr><tr><td>b, b' }</td><td>-104,5</td></tr></table></div>	a, a' }	119,6	a, b' }	-3,6	a, a'' }	+34,1	a, a''' }	+16,5	b, b' }	+15,5	a, b' }	-30,9	a, a' }	-140,3	b, b' }	-104,5	575 576 (172)
a, a' }	119,6																
a, b' }	-3,6																
a, a'' }	+34,1																
a, a''' }	+16,5																
b, b' }	+15,5																
a, b' }	-30,9																
a, a' }	-140,3																
b, b' }	-104,5																
<div></div>	511 b																
<div></div>																	
<div></div>	516																
<div></div>	515																

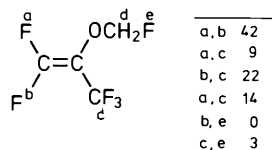
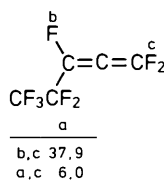
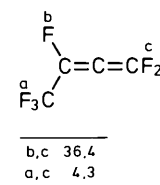
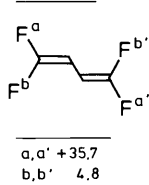
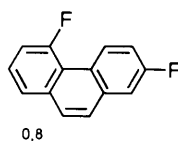
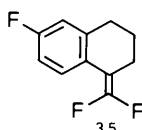
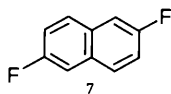
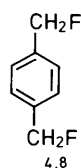
Tab. 100 Weitreichende F,F-Kopplungen $^nJ(\text{F},\text{F})$ $n > 3$

Verbindungen

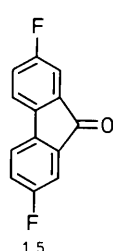
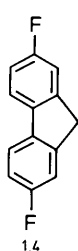
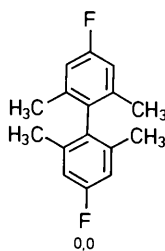
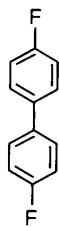
Lit.



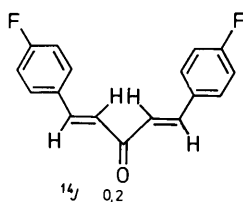
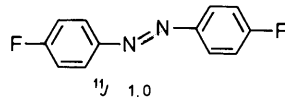
578

577, 97 b,
97 c, 579

580, 147, 477



581

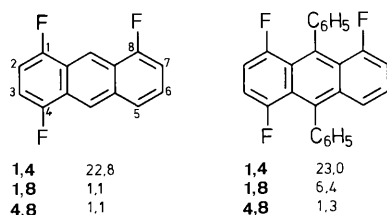


582

Erwartungsgemäß sind in π -Elektronensystemen besonders weit reichende F,F-Spin,Spin-Wechselwirkungen anzutreffen. Für 1,4-Difluorbenzol und 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien wurden theoretische Rechnungen mit der genannten IPPP-Methode durchgeführt, die darauf hinweisen, daß für $^5J(\text{F},\text{F})$ eine signifikante Beteiligung auch des Spin-Dipol- und des Orbital-Terms anzunehmen ist⁵⁷⁷.

Kopplungen über fünf bis sieben Bindungen treten auch in Fluornaphthalinen und -azanaphthalinen auf (Interring-Kopplungen); für einige perfluorierte Verbindungen dieses Typs sind sämtliche Kopplungsdaten in Tab. 101 zusammengestellt.

Bei Einführung einer Phenyl-Gruppe in die 9-Position des Anthracen-Systems ist eine deutliche Erhöhung von $^6J(\text{F},\text{F})$ zu verzeichnen; sie wird einem neuartigen Kopplungstyp zugeschrieben, bei dem die π -Orbitale des Phenyl-Rings beteiligt sind¹⁰⁹.



Tab. 101 F,F-Kopplungen in Octa- und Hexafluornaphthalin sowie einigen Perfluorazanaphthalinen

	Lit.	583	110b	140	141	148
1,2		-16,9	—	—	—	—
1,3		+ 2,8	—	—	12	—
1,4		+15,4	—	—	+32,2	—
1,5		+ 1,4	—	—	+ 1,7	—
1,6		- 4,4	—	—	- 2,5	—
1,7		+ 5,0	—	—	+ 3,3	—
1,8		+59,2	—	—	+61,5	—
2,3		-17,9	—	-27,6	—	—
2,4		+ 2,8	—	+26,5	—	—
2,5		- 4,4	—	- 3,1	—	- 4,0
2,6		+ 7,6	—	+ 8,3	—	+ 6,8
2,7		- 2,9	—	- 1,5	—	- 1,8
2,8		+ 5,0	—	+ 6,1	—	+ 4,9
3,4		+16,9	16,7	-14,5	-16,6	—
3,5		+ 5,0	(+)4,8	+ 7,0	+ 4,3	—
3,6		- 2,9	(-)2,2	- 2,5	- 3,5	—
3,7		+ 7,6	(+)7,8	+ 8,2	+ 6,4	—
3,8		- 4,4	(-)3,4	- 4,1	- 4,7	—
4,5		+59,2	51,5	+48,0	+46,4	+50,8
4,6		+ 5,0	(+)4,3	+ 4,6	+ 5,0	+ 2,6
4,7		- 4,4	(-)4,1	- 3,4	- 4,6	0,5
4,8		1,4	+ 3,3	+ 1,5	+ 1,5	+ 0,8
5,6		-16,9	16,3	-17,9	-19,3	-18,8
5,7		+ 2,8	0,9	+ 1,9	+ 1,8	+ 6,8
5,8		+15,4	15,6	+15,0	+16,4	+16,0
6,7		-17,9	18,8	-19,2	-20,0	-19,2
6,8		+ 2,8	2,2	+ 2,5	+ 7,9	+ 2,1
7,8		-16,9	18,0	-17,1	-19,0	-17,1

3.8.5 Cl,F-, Br,F- und I,F-Kopplungen

Chlor und Brom weisen mit ^{35}Cl (75,5%) und ^{37}Cl (24,5%) bzw. ^{79}Br (50,5%) und ^{81}Br (49,5%) jeweils zwei magnetische Isotope mit sämtlich $I = 3/2$ auf, während Iod zu 100% als ^{127}I mit $I = 5/2$ vorliegt. Wegen des Quadrupolmoments dieser Kerne sind die Kopplungen mit Fluor nur selten beobachtbar, z. B. in der Serie der Kationen des Typs HalF_6^+ . Ihre ^{19}F -NMR-Spektren (Abb. 21) zeigen Signale mit den entsprechenden Aufspaltungen, und die $^1J(\text{Hal},\text{F})$ -Werte, die für ^{35}Cl und ^{79}Br angegeben sind, nehmen mit steigender Kernladungszahl betragsmäßig zu (s. Abschn. 3.1). Auch die Zunahme von $^1J(\text{Cl},\text{F})$ in der Reihe der binären Chlorfluoride entspricht der Erwartung; die Werte wurden aus Relaxationszeitmessungen abgeleitet^{584,376}. Mit dieser Methode wurden auch einige Cl,F-Kopplungen über zwei Bindungen ermittelt^{584b}.

	ClF_6^{+355}	BrF_6^{+360}	IF_6^{+360b}
$^1J(\text{X},\text{F})$	337	1575	2730
	ClF_5^{584a}	ClF_3^{376}	ClF_5^{376}
$^1J(\text{Cl},\text{F})$	770	260	192 (1 F ^a) ≤ 20 (4 F ^e)
	OClF_3^{376}	$\text{O}_3\text{ClF}^{376}$	
$^1J(\text{Cl},\text{F})$	195	278	
	CHCl_2F	CCl_2F_2	CCl_3F
$^2J(\text{Cl},\text{F})$	27,6	12	11,9

In den ^{19}F -NMR-Spektren von IF_8^- und IF_7 führt die Spin,Spin-Wechselwirkung mit ^{127}I zu breiten Signalen mit jeweils zwei Maxima mit Abständen von ca. 3800 bzw. 4100 Hz^{349,358c}, wobei die Linienform durch das Quadrupolmoment von ^{127}I bedingt ist. Die $^1J(\text{I},\text{F})$ -Kopplung wurde daraus im Falle des IF_7 zu 2100 Hz berechnet^{358b}.

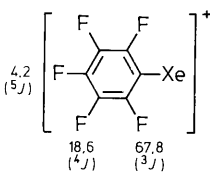
3.9 Xe,F-Kopplungen

Von den Edelgasen ist das ^{125}Xe -Isotop mit $I = 1/2$ und einer Häufigkeit von 26,4 % der einzige Kopplungspartner; ^{83}Kr , ^{19}F -Kopplungen wurden nicht beobachtet (^{83}Kr : $I = 9/2$). Der Bereich der $^1J(\text{Xe},\text{F})$ -Kopplungen, die sich problemlos aus den NMR-Spektren beider Kerne bestimmen lassen (vgl. Abb. 22/23 und

44), ist ungewöhnlich groß und umfaßt Beträge unter 100 und über 7000 Hz, wobei diese mit zunehmender Koordinationszahl des Xe-Atoms kleiner werden (s. Abschn. 3.1). Charakteristisch ist ferner die weitgehende Proportionalität zwischen $^1J(\text{Xe},\text{F})$ -Kopplungen und den ^{19}F -chemischen Verschiebungen (s. Abschn. 2.15) und die zwischen δ_{F} und δ_{Xe} (s. Bd. 1, Kap. 6).

Aufgrund des Vergleichs von SnF_6^{2-} , SbF_6^- , TeF_6 und IF_6^+ mit negativen reduzierten Kopplungen 1K (s. Abschn. 3.1) wird gefolgert, daß auch die 1K -Kopplungen in Verbindungen mit einem Xe(VI)-Atom ein negatives Vorzeichen haben, so daß nach der genannten $^1J(\text{Xe},\text{F})/\delta_{\text{F}}$ -Korrelation für Xe(IV)F- und Xe(II)F-Verbindungen positive $^1K(\text{Xe},\text{F})$ -Werte resultieren. Da das gyromagnetische Verhältnis γ_{Xe} negativ ist, haben andererseits die $^1J(\text{Xe},\text{F})$ -Werte der zuletzt genannten XeF-Verbindungen ein negatives Vorzeichen^{381,382}. Unsicher ist das Vorzeichen bei kleinen 1J -Werten, z. B. im Falle von $^1J(\text{Xe},\text{F}^e)$ im XeF_5^+ , während hier $^1J(\text{Xe},\text{F}^a) > 0$ anzunehmen ist. Abb. 44 zeigt die ^{19}F -NMR-Spektren des Anions XeF_5^- mit pentagonal-planarem Aufbau⁵⁸⁵ und des Kations XeF_5^+ mit tetragonal-pyramidalen Struktur³⁸².

Da die $^1J(\text{Xe},\text{F})$ -Werte (Beträge) in Abschn. 2.15 im Zusammenhang mit den ^{19}F -chemischen Verschiebungen angegeben wurden [speziell Xe(IV)F- und Xe(VI)F-Verbindungen in Tab. 66], sind hier nur Xe,F-Kopplungen über mehr als eine Bindung zusammengestellt:

	$^3J(\text{Xe},\text{F}^a)$	Lit.
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$	66	389
$\text{FXe}(\text{OTeF}_5)_3$	66	389
$\text{OXe}(\text{OTeF}_5)_4$	52	389
$\text{O}_2\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$	34	389
$\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$	37	586
FXeOSeF_5	37	586
$\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F}_2)_2$	18 (4J)	385
		363

4. ^{19}F -Relaxation

Wie für leichte Kerne bei niedriger Feldstärke typisch, sind die bestimmenden Faktoren für die Relaxation des ^{19}F -Kerns die Dipol-Dipol- sowie die Spin-Rotations-Wechselwirkung, die insbesondere bei höheren Temperaturen dominiert. Das läßt sich daran ablesen, daß T_1 mit zunehmender Temperatur kleiner wird (s. Bd. 1, Kap. 3).

Insgesamt liegen nur vereinzelt Daten von einfachen Molekülen mit einem ^{19}F -NMR-Singulett-Signal vor; eine nennenswerte Bedeutung für die Strukturaufklärung kommt ihnen nicht zu. Wie die folgenden Beispiele zeigen, liegen die T_1 -Werte kleiner Moleküle in flüssiger Phase im Bereich weniger Sekunden:

	CCl_3F	$\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$	ClF	SeF_6	TeF_6
T_1 (s)	3,1	≈ 22	4,1 (171 K)	0,8	2,5
Lit.	622	623	584 a	624	624

Die Druckabhängigkeit von T_1 wurde z. B. beim $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ ⁶⁰¹ und CHClF_2 ⁶²⁵ studiert und die Lösungsmittel- sowie Temperaturabhängigkeit beim 1,3,5-Trifluorbenzol- d_3 ⁶²⁶; bei der zuletzt genannten Verbindung ist in CH_3CN oder CHCl_3 als Lösungsmittel hauptsächlich der Spin-Rotations-Mechanismus wirksam, während in Hexamethylphosphorsäuretriamid auch der Dipol-Dipol-Term einen Beitrag liefert⁶²⁶.

Als Beispiel für T_1 -Messungen an einem Biomolekül sei ein Derivat des Hühnereiweiß-Lysozyms genannt, in dem die ε -Amino-Gruppen der sechs Lysin-Bausteine trifluoracetyliert sind; hier wurden T_1 -Werte zwischen 0,83 und $0,97 \pm 0,01$ s gemessen⁶²⁷.

Besonders detailliert wurde auch die alkalische Fluortyrosin-Phosphatase mit 11 Fluortyrosin-Einheiten untersucht⁶²⁸. Hier betragen die T_1 -Zeiten zwischen 0,1 und 0,6 s, und es ließ sich durch Messung der NOE-Effekte bei 94 MHz zeigen, daß die Relaxation rein dipolarer Natur ist. Die Linienbreiten der ^{19}F -NMR-Signale sind mit 30 bis 50 Hz bei 94 MHz und 55 bis 100 Hz bei 235 MHz sehr groß, T_2 ist also sehr kurz. Ursache dafür ist die Relaxation aufgrund der Anisotropie der

Abschirmung, deren Einfluß mit zunehmender Feldstärke größer wird⁶²⁸. Danach sind bei höhermolekularen Biopolymeren keine ^{19}F , ^1H -Kopplungen meßbar. Da andererseits die longitudinale Relaxation (T_1) durch den Dipol-Dipol-Mechanismus dominiert wird, lassen sich heteronukleare NOE-Effekte messen. So wurde das 2D- ^{19}F , ^1H -HOESY-Spektrum eines Oligodesoxyribonucleotids aufgenommen, bei dem an zwei Positionen Thymin durch Fluoruridin ersetzt ist⁶²⁹ (Abb. 47). Die Kreuzsignale zeigen nicht nur eine Wechselwirkung zum vicinalständigen Proton H-6 an ($\delta_{\text{H}} \approx 7,8$) sondern auch zu Protonen der benachbarten Ribose-Einheiten.

Untersuchungen am Polyvinylidenfluorid ergaben, daß die longitudinale Relaxation oberhalb 240 K durch zwei T_1 -Werte charakterisiert wird; bei 300 K betragen sie ungefähr 0,1 und 1 s⁶³⁰. T_1 -Messungen an Polyvinylfluorid führten für die verschiedenen Typen von F-Atomen (s. S. 121) zu Werten zwischen 2,0 und 2,8 s⁴⁶³.

Kurze Relaxationszeiten treten auch bei Festkörpern mit hoher Molekül- oder Fluoridionen-Beweglichkeit auf: Beispiele sind 1-Fluoradamantan bzw. RbSn_2F_5 mit T_1 -Werten in der Größenordnung von 1 s (Lit.^{631,632}).

Hingewiesen sei schließlich auf die bereits in Abschn. 3.8.5 erwähnte Möglichkeit – z. B. im Falle von ClF , ClF_3 oder OCIF_3 –, aus Relaxationszeitmessungen bei verschiedenen Feldstärken die Größe von Kopplungen mit Quadrupolkernen zu ermitteln^{584b}.

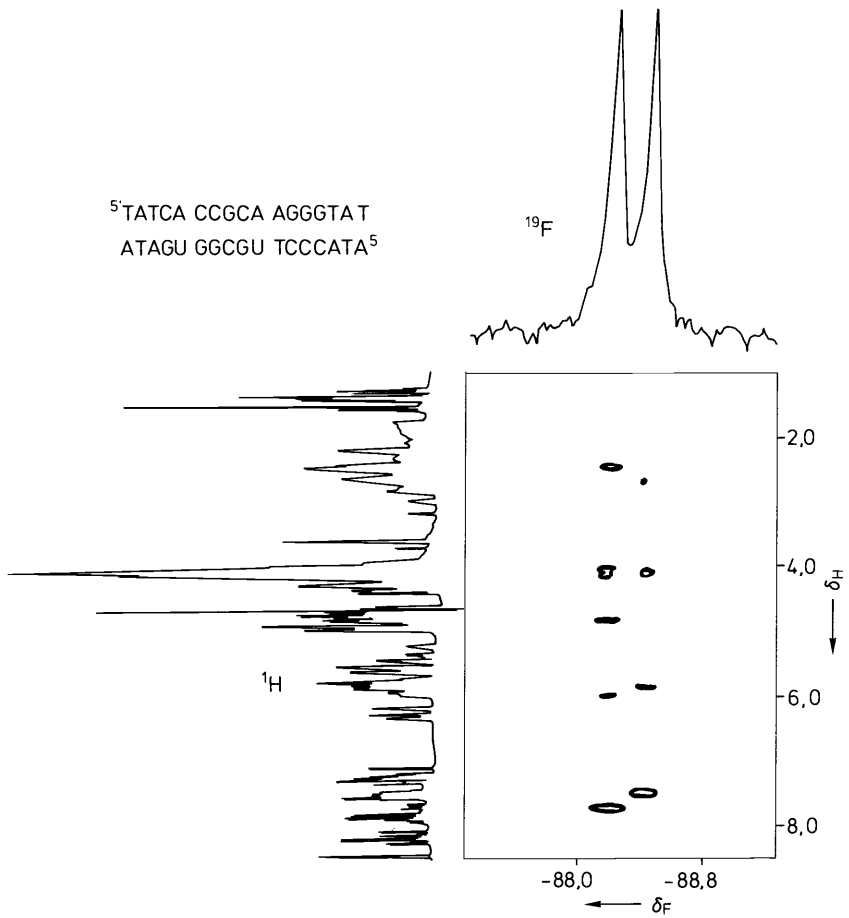


Abb. 47 2D- ^{19}F , ^1H -HOESY-Spektrum des angegebenen Oligonucleotids⁶²⁹.

Bibliographie

- Mooney, E.F. (1970), „An Introduction to ^{19}F NMR Spectroscopy“, Heyden, London.
- Dungan, C.H., van Wazer, J.R. (1970), „Compilation of Reported ^{19}F Chemical Shifts“, Wiley-Interscience, New York, London.
- Emsley, J.W., Phillips, L. (1971), „Fluorine Chemical Shifts“, *Progr. NMR Spectrosc.* 7, 1.
- Emsley, J.W., Phillips, L., Wray, V. (1976), „Fluorine Coupling Constants“, *Progr. NMR Spectrosc.* 10, 83.
- Wray, V. (1980, 1983), „Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 10B, 1; *ibid.* 14, 1; vgl. weitere Übersichtsartikel in den Bänden 1, 3, 4, 5A, 6B und 7 der gleichen Serie.
- Gerig, J.T. (1982), „Applications of Fluorine NMR in Biochemistry“, in „Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry“ (Filler, F., Hrsg.), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, S. 163.
- Wyrwicz, A.M. (1991), „Applications of ^{19}F NMR Spectroscopy to Studies on Intact Tissues“, *Bull. Magn. Reson.* 12, 209.
- Prior, M.J.W., Maxwell, R.J., Griffiths, J.R. (1992), „Fluorine-19 NMR Spectroscopy and Imaging in Vivo“, in „NMR Basic Principles and Progress“, 28, 101.
- Selinsky, B.S., Burt, C.T. (1992), „In Vivo Fluorine NMR“, *Biol. Magn. Reson.* 11, 241.
- Lindman, B., Forsén, S. (1976), „Chlorine, Bromine and Iodine NMR“, in „NMR Basic Principles and Progress“, 12, 1.

Literatur

- 1 Dungan, C.H., van Wazer, J.R. (1970), „Compilation of Reported ^{19}F Chemical Shifts“, Wiley-Interscience, New York, London.
- 2 Emsley, J.W., Phillips, L. (1971), *Progr. NMR Spectrosc.* 7, 1.
- 3 Wray, V. (1980), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 10B, 1.
- 4 Wray, V. (1983), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 14, 1.
- 5a Carey, P.R., Kroto, H.W., Turpin, M.A. (1969), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 188; das angegebene Isotopomere hat mit 42,9% die größte Häufigkeit.
- 5b Jameson, C.J., Jameson, A.K., Honarbaksh, J. (1984), *J. Chem. Phys.* 81, 5266.
- 5c Harris, R.K., Mann, B.E. (Hrsg.) (1978), „NMR and the Periodic Table“, Academic Press, New York, London, S. 8.
- 5d Nach „Handbuch der instrumentellen Analytik – NMR-Spektroskopie“, Fa. E. Merck, Darmstadt. o.J.
- 6 Saika, A., Slichter, C.P. (1954), *J. Chem. Phys.* 22, 26.
- 7 Ebraheem, K.A.K., Webb, G.A. (1977), *Progr. NMR Spectrosc.* 11, 149.
- 8 Ebraheem, K.A.K., Webb, G.A. (1977), *Org. Magn. Reson.* 10, 70.
- 9 Jallali-Heravi, M., Webb, G.A. (1979), *J. Mol. Struct.* 55, 113.
- 10 Fleischer, U., Schindler, M. (1988), *Chem. Phys.* 120, 103.
- 10b Schindler, M. (1988), *J. Chem. Phys.* 88, 7638 ($\delta_{\text{F}}^{\text{ber.}}$ s. S. 7645).
- 10c Chesnut, D.B. (1989), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 21, 51.
- 11 Emsley, J., Gold, V., Lowe, B.M., Szeto, W.T.A. (1988), *J. Chem. Soc. Dalton* 1271.
- 12 Hudlicky, M. (1985), *J. Fluorine Chem.* 28, 461.
- 13 Hindermann, K., Cornwell, C.D. (1968), *J. Chem. Phys.* 48, 2017.
- 14 Christe, K.O., Wilson, W.W. (1990), *J. Fluorine Chem.* 46, 339; 47, 117; Christe, K.O., Wilson, W.W., Wilson, R.D., Bau, R., Feng, K. (1990), *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7619; s.a. Schwesinger, R., Link, R., Thiele, G., Rotter, H., Honert, D., Limbach, H.-H., Männle, F. (1991), *Angew. Chem.* 103, 1376.
- 15 Fujiwara, F.Y., Martin, J.S. (1974), *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7625; Martin, J.S., Fujiwara, F.Y. (1974), *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7632.
- 16 Miller, J.M., Kanippayoor, R.K., Clark, J.H. (1983), *J. Chem. Soc. Dalton* 683.
- 17 Clark, J.H., Goodman, E.M., Smith, D.K., Brown, S.J., Miller, J.M. (1986), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 657.
- 18 Carmona, C., Eaton, G., Symons, M.C.R. (1987), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 873.
- 19 Gouin, L., Cousseau, J., Smith, J.A.S. (1977), *J. Chem. Soc. Faraday* 2 73, 1878; Brown, S.J., Clark, J.H., Macquarrie, D.J. (1988), *J. Chem. Soc. Dalton* 277; Rieux, C., Langlois, B., Gallo, R. (1990), *C.R. Acad. Sci., Ser.* 2, 310, 25.
- 20 Hogben, M.G., Radley, K., Reeves, L.W. (1970), *Can. J. Chem.* 48, 2960.
- 21 Lincoln, S.F., Sandercock, A.C., Stranks, D.R. (1977), *Aust. J. Chem.* 30, 271.
- 22a Haeberlen, U. (1976), „High Resolution NMR in Solids“, *Adv. Magn. Reson., Suppl.* 1, Academic Press, New York.
- 22b Kreinbrink, A.T., Sazavsky, C.D., Pyrz, J.W., Nelson, D.G.A., Honkonen, R.S. (1990), *J. Magn. Reson.* 88, 267.
- 23a Jackson, P. (1990), *J. Magn. Reson.* 90, 391; Harris, R.K., Jackson, P., Merwin, L.H., Say, B.J., Hägele, G. (1988), *J. Chem. Soc. Faraday* 1 84, 3649.
- 23b Harris, R.K., Jackson, P. (1991), *Chem. Rev.* 91, 1427.
- 23c Smith, K.A., Burum, D.P. (1989), *J. Magn. Reson.* 84, 85.
- 24 Vaughan, R.W., Elleman, D.D., Rhim, W.-K., Stacey, L.M. (1972), *J. Chem. Phys.* 57, 5383; Sears, R.E.J. (1973), *J. Chem. Phys.* 59, 5213.
- 25 Coyle, T.D., Stone, F.G.A. (1960), *J. Chem. Phys.* 32, 1892; Coyle, T.D. (1961), *Diss. Abstr.* 22, 1398.
- 26 Odom, J.D., Szafran, Z., Johnston, S.A., Li, Y.S., Durig, J.R. (1980), *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7178; Cowley, A.H., Furtch, T.A. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* 91, 39.
- 27 Tuchagues, J.-P., Laurent, J.-P., Commenges, G. (1969), *Bull. Soc. Chim. Fr.* 13, 385.
- 28 Frohn, H.J., Jakobs, S., Henkel, G. (1989), *Angew. Chem.* 101, 1534.
- 29 Saulys, D.A., Castillo, J., Morrison, J.A. (1989), *Inorg. Chem.* 28, 1619.
- 30 Kirk, R.W., Smith, D.L., Airey, W., Timms, P.L. (1972), *J. Chem. Soc. Dalton* 1392.
- 31 Fußstetter, H., Nöth, H., Wrackmeyer, B., McFarlane, W. (1977), *Chem. Ber.* 110, 3172.
- 32 Müller, A., Niecke, E., Krebs, B. (1968), *Mol. Phys.* 14, 591.
- 33 Fitzpatrick, N.J., Mathews, N.J. (1975), *J. Organomet. Chem.* 94, 1.
- 34 Fieldhouse, S.A., Peat, I.R. (1969), *J. Phys. Chem.* 73, 275.
- 35 Lappert, M.F., Litzow, M.R., Pedley, J.B., Tweedale, A. (1972), *J. Chem. Soc. (A)* 2426.
- 36 Hartman, J.S., Schrobilgen, G.J. (1972), *Inorg. Chem.* 11, 940.

- 37 Hartman, J.S., Miller, J.M. (1974), *Inorg. Chem.* **13**, 1467.
- 38 Vladimiroff, T., Malinowski, E.R. (1967), *J. Chem. Phys.* **46**, 1830.
- 39 Frohn, H.J., Jakobs, S. (1989), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 625.
- 40 Naumann, D., Tyrre, W. (1989), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 47.
- 41 Fluck, E., Bayha, H., Heckmann, G. (1976), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421**, 1.
- 42 Bula, M.J., Hamilton, D.E., Hartman, J.S. (1972), *J. Chem. Soc. Dalton* 1405.
- 43 Benton-Jones, B., Davidson, M.E.A., Hartman, J.S., Klassen, J.J. Miller, J.M. (1972), *J. Chem. Soc. Dalton* 2603.
- 44 Bula, M.J., Hartman, J.S. (1973), *J. Chem. Soc. Dalton* 1047.
- 45 Bula, M.J., Hartman, J.S., Raman, C.V. (1975), *Can. J. Chem.* **53**, 326.
- 46 Brownstein, S., Latremouille, G. (1978), *Can. J. Chem.* **56**, 2764.
- 47 Mesmer, R.E., Rutenberg, A.C. (1973), *Inorg. Chem.* **12**, 699.
- 48 Pawelke, G., Heyder, F., Bürger, H. (1979), *J. Organomet. Chem.* **178**, 1; Bürger, H., Grunwald, M., Pawelke, G. (1985), *J. Fluorine Chem.* **28**, 183.
- 49 Pawelke, G. (1988), *J. Fluorine Chem.* **41**, 289.
- 50 Hartman, J.S., Stilbs, P. (1975), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 566; Hartman, J.S., Schrobilgen, G.J., Stilbs, P. (1976), *Can. J. Chem.* **54**, 1121.
- 51 Hartman, J.S., McGarvey, B.D., Raman, C.V. (1981), *Inorg. Chim. Acta* **49**, 63.
- 52 Minkwitz, R., Nass, R., (1987), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549**, 195.
- 53 Fox, A., Hartman, J.S., Humphries, R.E. (1982), *J. Chem. Soc. Dalton* 1275.
- 54 Farquharson, M.J., Hartmann, J.S. (1989), *Can. J. Chem.* **67**, 1711.
- 55 Matwiyoff, N.A., Wageman, W.E., (1970), *Inorg. Chem.* **9**, 1031.
- 56 Jackson, G.E. (1988), *Inorg. Chim. Acta* **151**, 273.
- 57 Konshin, V.V., Chernyshov, B.N., Ippolitov, E.G. (1984), *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **278**, 370.
- 58 Konshin, V.V., Chernyshov, B.N., Ippolitov, E.G. (1987), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1707.
- 59 Petrosyants, S.P., Buslaeva, E.P. (1988), *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**, 183.
- 60 Petrosyants, S.P., Buslaeva, E.P. (1989), *Koord. Khim.* **15**, 1489.
- 61 Mason, J. (1975), *J. Chem. Soc. Dalton* 1426.
- 62 Sartori, P., Habel, W. (1983), *J. Fluorine Chem.* **16**, 265.
- 63 Weigert, F.J. (1980), *J. Org. Chem.* **45**, 3476.
- 64 Cullen, W.R., Waldman, M.C. (1971), *J. Fluorine Chem.* **1**, 41.
- 65 Abraham, R.J., Kemp, R.H. (1971), *J. Chem. Soc. (A)* 1240.
- 66 Burdon, J., Huckerby, T.N., Stephens, R. (1977), *J. Fluorine Chem.* **10**, 523.
- 67a Battais, A., Bauduin, G., Boutevin, B., Pietrasanta, Y. (1986), *J. Fluorine Chem.* **31**, 197.
- 67b Bauduin, G., Pietrasanta, Y., Belbachir, M., Benzaza, A. (1991), *J. Fluorine Chem.* **52**, 277; (1993), *ibid.* **63**, 31.
- 68 Schneider, H.-J., Gschwendtner, W., Heiske, D., Hoppen, V., Thomas, F. (1977), *Tetrahedron* **33**, 1769.
- 69 Bovey, F.A., Anderson, E.W., Hood, F.P., Kornegay, R.L. (1964), *J. Chem. Phys.* **40**, 3099.
- 70a Roberts, J.D. (1966), *Chem. Brit.* 529.
- 70b Weigert, F.J., Winstead, M.B., Garrels, J.I., Roberts, J.D. (1970), *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7359.
- 71 Weigert, F.J., Middleton, W.J. (1980), *J. Org. Chem.* **45**, 3289.
- 72a Bradshaw, T.K., Hine, P.T., Della, E.W. (1981), *Org. Magn. Reson.* **16**, 26.
- 72b Dence, J.B., Roberts, J.D. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1542.
- 73a Fung, B.M. (1983), *Org. Magn. Reson.* **21**, 397; pers. Mitteil.
- 73b Adcock, L.L., Luo, H., Zuberi, S.S. (1992), *J. Org. Chem.* **57**, 4749.
- 74 Anderson, J.E., Glazer, E.S., Griffith, D.L., Knorr, R., Roberts, J.D. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1386.
- 75 Ashcroft, J., Xie, C.-L., Jonas, J. (1989), *J. Chem. Phys.* **90**, 5386.
- 76a Haszeldine, R.N., Robinson, P.J., Williams, W.J. (1973), *J. Chem. Soc. Perkin 2* 1013.
- 76b Sargeant, P.B. (1970), *J. Org. Chem.* **35**, 678.
- 76c Craig, N.C., Sloan, K.L., Sprague, J.R., Stevens, P.S. (1984), *J. Org. Chem.* **49**, 3847.
- 77 Gash, V.W., Bauer, D.J. (1966), *J. Org. Chem.* **31**, 3602; Weigert, F.J., Karel, K.J. (1987), *J. Fluorine Chem.* **37**, 125.
- 78a Battersby, J., Stephens, R., Tatlow, J.C., Thomas, L.F. (1980), *J. Fluorine Chem.* **15**, 139.
- 78b Coe, P.L., Hu, C.-M., Tatlow, J.C. (1990), *J. Fluorine Chem.* **47**, 35.
- 79a Abe, T., Baba, H., Hayashi, E., Nagase, S. (1983), *J. Fluorine Chem.* **23**, 123.
- 79b Abe, T., Hayashi, E., Fukaya, H., Baba, H. (1990), *J. Fluorine Chem.* **50**, 173.
- 79c Lin, W.-H., Lagow, R.J. (1990), *J. Fluorine Chem.* **50**, 15.
- 80 Inoue, Y., Arakawa, Y., Naito, Y., Ono, T., Fukaya, C., Yamanouchi, K., Yokoyama, K. (1988), *J. Fluorine Chem.* **38**, 303.
- 81 Santini, G., Le Blanc, M., Riess, J. (1977), *J. Fluorine Chem.* **10**, 363.
- 82a Tanuma, T., Ohnishi, K., Okamoto, H., Miyajima, T., Morikawa, S. (1991), *J. Fluorine Chem.* **54**, 146; Tanuma, T., Ohnishi, K., Okamoto, H., Miyajima, T., Morikawa, S. (1992), *J. Fluorine Chem.* **57**, 259.
- 82b Kvicala, J., Paleta, O., Dedek, V. (1989), *J. Fluorine Chem.* **43**, 155; s. auch Weigert, F.J. (1993), *J. Fluorine Chem.* **60**, 103.
- 82c Ute, K., Kinoshita, K., Miyatake, N., Hatada, K. (1992), *Chem. Lett.* 1337.
- 83 Brunelle, J.A., Letendre, L.J., Weltin, E.E., Brown, J.H., Bushweller, C.H. (1992), *J. Phys. Chem.* **96**, 9225.
- 84 Burdon, J., Parsons, I.W. (1971), *Tetrahedron* **27**, 4553.
- 85 Csuk, R., Glänzer, B.I. (1988), *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **46**, 73.
- 86 Levisalles, J., Rudler-Chauvin, M., Martin, J.A. (1980), *Bull. Soc. Chim. Fr.* 167.
- 87a Marecek, J.F., Preswich, G.D. (1989), *Tetrahedron Lett.* **30**, 5401.
- 87b Huang, X., Blackburn, B.J., Janzen, A.F. (1990), *J. Fluorine Chem.* **47**, 145.
- 88 Middleton, W.J., Bingham, E.M., Smith, D.H. (1983), *J. Fluorine Chem.* **23**, 557.
- 89 Halazy, S., Danzin, C., Ehrhard, A., Gerhart, F. (1989), *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3484.
- 90a Hughes, D.W., Bain, A.D., Robinson, V.R. (1991), *Magn. Reson. Chem.* **29**, 387.
- 90b Nelson, J.T., Kurz, L.J. (1993), *Magn. Reson. Chem.* **31**, 203.
- 91 Smith, L.L., Ezell, E.L. (1990), *Magn. Reson. Chem.* **28**, 414.

- 92 Weigert, F.J. (1990), *J. Fluorine Chem.* **46**, 375.
- 93 Gazzard, V.J., Harris, R.K. (1974), *Org. Magn. Reson.* **6**, 404.
- 94 Ashton, D.S., Tedder, J.M. (1971), *J. Chem. Soc. (B)* **1723**.
- 95 Manatt, S.L., Bowers, M.T. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4381.
- 96a Dolbier, W.R., Burkholder, C.R., Piedrahita, C.A. (1982), *J. Fluorine Chem.* **20**, 637.
- 96b Bunegar, M.J., Fields, R., Haszeldine, R.N. (1980), *J. Fluorine Chem.* **15**, 497.
- 96c Dear, R.E.A., Gilbert, E.E. (1968), *J. Org. Chem.* **33**, 819.
- 97a Shi, G., Xu, Y. (1989), *J. Fluorine Chem.* **44**, 161.
- 97b McGlinchey, M.J., Reynoldson, T., Stone, F.G.A. (1970), *J. Chem. Soc. Chem. Commun. (D)* 1264.
- 97c Banks, R.E., Braithwaite, A., Haszeldine, R.N., Taylor, D.R. (1968), *J. Chem. Soc. (C)* 2593.
- 98 Filyakova, T.I., Kodess, M.I., Peschanskii, N.V., Zapevalov, A.Y., Kolenko, I.P. (1987), *J. Org. Chem. (USSR)* **23**, 1651.
- 99 Battais, A., Boutevin, B., Moreau, P. (1979), *J. Fluorine Chem.* **13**, 391.
- 100a Jans, A.W.H., Osselson, E.M., Eyken, C.P., Griewel, B., Cornelisse, J. (1986), *J. Magn. Reson.* **70**, 169.
- 100b Osselson, E.M., Erkelens, C., Krijnen, E.S., Lempers, E.L.M., Cornelisse, J. (1990), *Magn. Reson. Chem.* **28**, 722.
- 101 Battais, A., Boutevin, B., Moreau, P. (1978), *J. Fluorine Chem.* **12**, 481.
- 102a Sargeant, P.B., Krespan, C.G. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 415.
- 102b Weigert, F.J., Strobach, D.R. (1970), *Org. Magn. Reson.* **2**, 303.
- 103a Osten, H.J., Jameson, C.J., Craig, N.C. (1985), *J. Chem. Phys.* **83**, 5434.
- 103b Berger, S. (1990), *NMR Basic Principles and Progress* **22**, 1; s.a. Hansen, P.E. (1983), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **15**, 105.
- 104 Fields, R. (1972), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **5B**, 99; s. dort S. 137.
- 105a Jefford, C.W., Kabengele, T., Kovacs, J., Burger, U. (1974), *Helv. Chim. Acta* **57**, 104.
- 105b Daily, W.P., Lemal, D.M. (1984), *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1169.
- 105c Jacobs, C.A., Brahm, J.C., Dailey, W.P., Beran, K., Harmony, M.D. (1992), *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 115.
- 106 Homer, J., Callaghan, D. (1971), *J. Chem. Soc. (B)* **2430**.
- 107a Kremlev, M.M., Cherednichenko, P.G., Moklyachuk, L.I., Yagupolski, L.M. (1989), *J. Org. Chem. USSR*, **25**, 2316.
- 107b Colmenares, L.U., Liu, R.S.H. (1992), *Magn. Reson. Chem.* **30**, 490.
- 108 Ittah, Y., Jerina, D.M. (1980), *J. Fluorine Chem.* **16**, 137.
- 109 Mallory, F.B., Mallory, C.W., Baker, M.B. (1990), *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2577.
- 110a Bolton, R., Sandall, J.P.B. (1978), *J. Chem. Soc. Perkin 2* **746**.
- 110b Matthews, R.S. (1982), *Org. Magn. Reson.* **18**, 226.
- 111 Harris, R.K., Jackson, P., Nesbitt, G.J. (1989), *J. Magn. Reson.* **85**, 294.
- 112a Burdon, J., Parsons, I.W., Gill, H.S. (1979), *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1351**.
- 112b Burdon, J., Parsons, I.W., Gill, H.S. (1980), *J. Fluorine Chem.* **15**, 129.
- 113 Dewar, M.J.S., Fahey, R.C., Grisdale, P.J. (1963), *Tetrahedron Lett.* **343**; s.a. Dewar, M.J.S., Kelemen, J. (1968), *J. Chem. Phys.* **49**, 499.
- 114 Dailey, W.P. (1986), *Tetrahedron Lett.* **27**, 2825.
- 115 Fifolt, M.J., Sojka, S.A., Wolfe, R.A., Hojnicky, D.S., Bieron, J.F., Dinan, F.J. (1989), *J. Org. Chem.* **54**, 3019.
- 116 Hehre, W.J., Taft, R.W., Topsom, R.D. (1976), *Progr. Phys. Org. Chem.* **12**, 159.
- 117 Craik, D.J. (1983), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **15**, 1.
- 118a Brownlee, R.T.C., Craik, D.J. (1980), *Org. Magn. Reson.* **14**, 186.
- 118b Adcock, W., Iyer, V.S. (1988), *Magn. Reson. Chem.* **26**, 211.
- 119 Reynolds, W.F., Gibb, V.G., Plavac, N. (1980), *Can. J. Chem.* **58**, 839.
- 120 Bromilow, J., Brownlee, R.T.C., Page, A.V. (1976), *Tetrahedron Lett.* **3055**.
- 121 Adcock, W., Abeywickrema, A.N. (1982), *J. Org. Chem.* **47**, 2945.
- 122 Adcock W., Khor T.-C. (1978), *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 7799.
- 123a Adcock W., Abeywickrema A.N. (1982), *J. Org. Chem.* **47**, 2957 (1982).
- Adcock, W., Iyer, V.S. (1985), *J. Org. Chem.* **50**, 1538.
- 124a Adcock, W., Abeywickrema, A.N., Kok, G.B. (1985), *J. Org. Chem.* **49**, 1387.
- 124b Adcock, W., Kok, G.B. (1987), *J. Org. Chem. Soc.* **52**, 356.
- 124c Adcock, W., Trout, N.A. (1991), **56**, 3229.
- 124d Adcock, W., Krstic, A.R. (1992), *Tetrahedron Lett.* **33**, 7397.
- 125 Adcock, W., Abeywickrema, A.N. (1979), *Tetrahedron Lett.* **1809**.
- 126 Adcock, W., Kok, G.B. (1985), *J. Org. Chem.* **50**, 1079.
- 127 Brownlee, R.T.C., Craik, D.J. (1980), *Aust. J. Chem.* **33**, 2555.
- 128a Happer, D.A.R., Steenson, B.E., Newman, R.H. (1983), *Org. Magn. Reson.* **21**, 252.
- 128b Robinson, C.N., Stablein, G.E., Slater, C.D. (1990), *Tetrahedron* **46**, 335.
- 129 Sterck, H., Fabian, W. (1975), *Org. Magn. Reson.* **7**, 274.
- 130 Lawrenson, I.J. (1965), *J. Chem. Soc.* **1117**; Homer, J., Thomas, L.F. (1966), *J. Chem. Soc. (B)* **141**.
- 131 Tashiro, M., Fujimoto, H., Tsuge, A., Mataka, S., Kobayashi, H. (1989), *J. Org. Chem.* **54**, 2012.
- 132 Laali, K., Filler, R. (1989), *J. Fluorine Chem.* **43**, 415.
- 133 Selivanov, B.A., Pozdnyakov, Y.V., Chuikova, T.V., Osina, O.I., Shteingarts, V.D. (1980), *J. Org. Chem. USSR* **16**, 1626.
- 134a Burdon, J., Gill, H.S., Parsons, I.W. (1980), *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2494**.
- 134b Matthews, R.S. (1990), *J. Fluorine Chem.* **48**, **7**; **50**, 381; (1991), *ibid.* **55**, 163.
- 135a Adcock, W., Alste, J., Rizvi, S.Q.A., Aurangzeb, M. (1976), *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1701.
- 135b Gribble, G.W., Keavy, D.J., Olson, E.R., Rae, I.D., Staffa, A., Herr, T.E., Ferraro, M.B., Contreras, R.H. (1991), *Magn. Reson. Chem.* **29**, 422.
- 136 Rüegg, H., Pregosin, P.S. (1987), *Inorg. Chem.* **26**, 2912.
- 137 Thomas, W.A., Griffin, G.E. (1970), *Org. Magn. Reson.* **2**, 503; Desai, T.B. (1973), *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1865**.
- 138 Emsley, J.W., Phillips, L. (1969), *J. Chem. Soc. (B)* **434**.

- 139 Barfield, M., Walter, S.R., Clark, K.A., Gribble, G.W., Haden, K.W., Kelly, W.J., Le Houllier, C.S. (1982), *Org. Magn. Reson.* 20, 92.
- 140 Matthews, R.S. (1976), *Org. Magn. Reson.* 8, 240.
- 141 Matthews, R.S. (1976), *Org. Magn. Reson.* 8, 628.
- 142a Chambers, R.D., MacBride, J.A.H., Musgrave, W.K.R. (1986), *J. Chem. Soc. (C)* 2989.
- 142b Klauke, E., Oehlmann, L., Baasner, B. (1983), *J. Fluorine Chem.* 23, 301.
- 143a Banks, R.E., Field, D.S., Haszeldine, R.N. (1967), *J. Chem. Soc. (C)* 1822.
- 143b Klauke, E., Oehlmann, L., Baasner, B. (1982), *J. Fluorine Chem.* 21, 495.
- 144 Allison, C.G., Chambers, R.D., MacBride, J.A.H., Musgrave, W.K.R. (1970), *J. Chem. Soc. (C)* 1023.
- 145 Barlow, M.G., Haszeldine, R.N., Simon, C. (1980), *J. Chem. Soc. Perkin 1* 2254.
- 146 Chambers, R.D., Shepherd, T., Tamura, M. (1988), *Tetrahedron* 44, 2583.
- 147 Matthews, R.S. (1978), *J. Magn. Reson.* 29, 65.
- 148 Matthews, R.S. (1977), *Org. Magn. Reson.* 9, 318.
- 149a Bell, S.L., Chambers, R.D., Musgrave, W.K.R., Thorpe, J.G. (1971), *J. Fluorine Chem.* 1, 51.
- 149b Allison, C.G., Chambers, R.D., MacBride, J.A.H., Musgrave, W.K.R. (1971), *J. Fluorine Chem.* 1, 59.
- 150 Fabra, F., Vilarrasa, J., Coll, J. (1978), *J. Heterocyclic Chem.* 15, 1447.
- 151 Fabra, F., Fos, E., Vilarrasa, J. (1979), *Tetrahedron Lett.* 3179.
- 152 Fabra, F., Gálves, C., Gonzáles, A., Viladoms, P., Vilarrasa, J. (1978), *J. Heterocyclic Chem.* 15, 1227.
- 153 Yeh, H.J.C., Kirk, K.L., Cohen, L.A., Cohen, J.S. (1975), *J. Chem. Soc. Perkin 2* 982.
- 154 Burdon, J., Chivers, G.E., Tatlow, J.C. (1970), *J. Chem. Soc.(C)* 2146.
- 155 Rodmar, S., Rodmar, B., Sharma, M.K., Gronowitz, S., Christiansen, H., Rosén, U. (1968), *Acta Chem. Scand.* 22, 907.
- 156 Burdon, J., Campbell, J.G., Parson, I.W., Tatlow, J.C. (1971), *J. Chem. Soc.(C)*, 352.
- 157 Calafell, M., Elguero, J., Fruchier, A. (1975), *Org. Magn. Reson.* 7, 84.
- 158 Chambers, R.D., Hole, M., Musgrave, W.K.R., Thorpe, J.G. (1971), *J. Chem. Soc. (C)* 61.
- 159 Chambers, R.D., Matthews, R.S., Musgrave, W.K.R., Urben, P.G. (1980), *Org. Magn. Reson.* 13, 363.
- 160 Weigert, F.J. (1991), *J. Fluorine Chem.* 53, 33.
- 161 Chambers, R.D., Jackson, J.A., Musgrave, W.K.R., Sutcliffe, L.H., Tiddy, G.J.T. (1970), *Tetrahedron* 26, 71; Matthews, R.S. (1978), *J. Magn. Reson.* 30, 537.
- 162 Drayton, C.J., Flowers, W.T., Haszeldine, R.N. (1971), *J. Chem. Soc.(C)* 2750.
- 163 Chambers, R.D., Clark, M., Maslakiewicz, J.R., Musgrave, W.K.R., Urben, P.G. (1974), *J. Chem. Soc. Perkin 1* 1513.
- 164 Rodmar, S., Moraga, L., Gronowitz, S., Rosén, U. (1971), *Acta Chem. Scand.* 25, 3309; Rodmar, S., Gronowitz, S., Rosén, U. (1971), *Acta Chem. Scand.* 25, 3841.
- 165a Robins, M.J., MacCoss, M., Naik, S.R., Ramani, G. (1976), *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7381.
- 165b Ratsep, P.C., Robins, R.K., Vaghefi, M.M. (1990), *Nucleosides Nucleotides* 9, 197.
- 166a Olah, G.A., Liang, G., Mo, Y.K. (1974), *J. Org. Chem.* 39, 2394.
- 166b Olah, G.A., Clifford, P.R., Jewell, C.L. (1970), *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5531.
- 167a Olah, G.A., Comisarow, M.B. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2955.
- 167b Olah, G.A., Stephenson, M., Shih, J.G., Krishnamurthy, V.V., Prakash, G.K.S. (1988), *J. Fluorine Chem.* 40, 319.
- 167c Volz, H., Mayer, W.D. (1981), *Liebigs Ann. Chem.* 1407.
- 168 Spear, R.J., Forsyth, D.A., Olah, G.A. (1976), *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2493.
- 169 Pozdnyakov, Y.V., Shteingarts, V.D. (1978), *J. Org. Chem. (USSR)* 14, 559.
- 170 Olah, G.A., Mo, Y.K., Halpern, Y. (1972), *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3551.
- 171 Craig, N.C., Fleming, G.F., Pranata, J. (1985), *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7324.
- 172 Galakhov, M.V., Petrov, V.A., Bakhmutov, V.I., Belenkii G.G., Kvasov, B.A., German, L.S., Fedin, E.I. (1985), *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 279.
- 173 Petrov, V.A., Belenkii, G.G., Galakhov, M.V., Bakhmutov, V.I., German, L.S., Fedin, E.I. (1984), *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 2576.
- 174a Galakhov, M.V., Borisov, Y.A., Petrov, V.A., Belenkii, G.G., German, L.S., Bakhmutov, V.I. (1986), *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1598.
- 174b Chambers, R.D., Salisbury, M., Apsey, G., Moggi, G. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 680.
- 175 Shtark, A.A., Pozdnyakov, Y.V., Shteingarts, V.D. (1977), *J. Org. Chem. (USSR)* 13, 1544.
- 176 Shteingarts, V.D., Pozdnyakov, Y.V., Yakobson, G.G. (1969), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1264.
- 177 Dobronravov, P.N., Chuikova, T.V., Pozdnyakov, Y.V., Shteingarts, V.D. (1980), *J. Org. Chem. (USSR)* 16, 699.
- 178 Bayliff, A.E., Bryce, M.R., Chambers, R.D., Matthews, R.S. (1985), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1018.
- 179 Smart, B.E., Middleton, W.J., Farnham, W.B. (1986), *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4905.
- 180 Farnham, W.B., Middleton, W.J., Fultz, W.C., Smart, B.E. (1986), *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3125.
- 181 Vlasov, V.M., Yakobson, G.G. (1978), *J. Org. Chem. (USSR)* 14, 1975.
- 182 Dixon, D.A., Fukanaga, T., Smart, B.E. (1986), *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4027.
- 183 Gombler, W. (1981), *Spectrochim. Acta* 37A, 57.
- 184 Bürger, H., Pawelke, G. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 105.
- 185 Eshtiaq-Hosseini, H., Kroto, H.W., Nixon, J.F., Brownstein, S., Morton, J.R., Preston, K.F. (1979), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 653.
- 186a Middleton, W.J., Sharkey, W.H. (1959), *J. Am. Chem. Soc.* 81, 803.
- 186b Bürger, H., Sommer, S. (1991), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 456.
- 187 Bieri, G., Stadelmann, J.-P., Thommen, F., Vogt, J. (1978), *Helv. Chim. Acta* 61, 357.
- 188 Grobe, J., Le Van, D. (1984), *Angew. Chem.* 96, 716; Hosseini, H.E., Kroto, H.W., Nixon, J.F., Ohashi, O. (1985), *J. Organomet. Chem.* 296, 351.
- 189 Schaumburg, K. (1972), *J. Magn. Reson.* 7, 177.
- 190 Johannessen, R.B., Brinckman, F.E., Coyle, T.D. (1968), *J. Phys. Chem.* 72, 660.
- 191 Suresh, B.S., Thompson, J.C. (1987), *J. Chem. Soc. Dalton* 1123.
- 192 Höfler, F., Pletka, H.D. (1973), *Monatsh. Chem.* 104, 1.
- 193 Klanberg, F., Muetterties, E.L. (1968), *Inorg. Chem.* 7, 155.

- 194 Damrauer, R., Simon, R.A., Kanner, B. (1988), *Organometallics* 7, 1161.
- 195 Sharp, K.G., Sutor, P.A. (1977), *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8046.
- 196 Hengge, E., Schrank, F. (1986), *J. Organomet. Chem.* 299, 1.
- 197 Hwang, T.L., Pai, Y.M., Liu, C.S. (1980), *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7519.
- 198 Lu, Y.B., Liu, C.S. (1983), *J. Organomet. Chem.* 243, 393.
- 199 Klingebiel, U., Meller, A. (1976), *Chem. Ber.* 109, 2430.
- 200 Reynolds, W.F., Thompson, J.C., Wright, A.P.G. (1980), *Can. J. Chem.* 58, 425.
- 201 Reynolds, W.F., Thompson, J.C., Wright, A.P.G. (1980), *Can. J. Chem.* 58, 436.
- 202a Yu, C.H., Chang, S.C., Liu, C.S. (1983), *J. Org. Chem.* 48, 5228.
- 202b Jzang, T.T., Lee, C.Y., Liu, C.S. (1988), *Organometallics* 7, 1265.
- 203a Beckers, H., Bürger, H. (1990), *J. Organomet. Chem.* 385, 207.
- 203b Sharp, K.G., Li, S., Johannesen, R.B. (1976), *Inorg. Chem.* 15, 2295.
- 203c Sharp, K.G., Coyle, T.D. (1972), *Inorg. Chem.* 11, 1259.
- 204 Damrauer, R., Danahey, S.E. (1986), *Organometallics* 5, 1490.
- 205 Damrauer, R., O'Connell, B., Danahey, S.E., Simon, R. (1989), *Organometallics* 8, 1167.
- 206 Marat, R.K., Janzen, A.F. (1977), *Can. J. Chem.* 55, 3845.
- 207 Brownstein, S. (1980), *Can. J. Chem.* 58, 1407.
- 208 Corriu, R.J.P., Kpton, A., Poirier, M., Royo, G. (1984), *J. Organomet. Chem.* 277, C25.
- 209 Pestunovich, V.A., Larin, M.F., Sorokin, M.S., Albanov, A.I., Voronkov, M.G. (1985), *J. Organomet. Chem.* 280, C17.
- 210 Albanov, A.I., Gubanov, L.I., Larin, M.F., Pestunovich, V.A., Voronkov, M.G. (1983), *J. Organomet. Chem.* 244, 5.
- 211 Klebe, G., Hensen, K. (1985), *J. Chem. Soc. Dalton* 5.
- 212a Carré, F.H., Corriu, R.J.P., Guérin, C., Henner, B.J.L., Wong Chi Man, W.W.C. (1988), *J. Organomet. Chem.* 347, C1.
- 212b Holmes, R.R. (1990), *Chem. Rev.* 90, 17.
- 213 Schomburg, D., Krebs, R. (1984), *Inorg. Chem.* 23, 1378.
- 214 Tandura, S.N., Voronkov, M.G., Alekseev, N.V. (1986), *Top. Curr. Chem.* 131, 99.
- 215 Klebe, G. (1987), *J. Organomet. Chem.* 332, 35.
- 216a Marat, R.K., Janzen, A.F. (1977), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 671.
- 216b Brelière, C., Carré, F., Corriu, J.P., Douglas, W.E., Poirier, M., Royo, G., Wong Chi Man, M. (1992), *Organometallics* 11, 1586.
- 217 Gibson, J.A., Ibbott, D.G., Janzen, A.F. (1973), *Can. J. Chem.* 51, 3203.
- 218 Dean, P.A.W., Evans, D.F. (1970), *J. Chem. Soc. (A)* 2569.
- 219 Adley, A.D., Gilson, D.F.R., Onyszczuk, M. (1968), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 813.
- 220 Eujen, R., Mellies, R. (1983), *J. Fluorine Chem.* 22, 263; s. auch Bardin, V.V., Frohn, H.J. (1993), *J. Fluorine Chem.* 60, 141.
- 221 Dean, P.A.W., Evans, D.F. (1968), *J. Chem. Soc. (A)* 1154.
- 222 Blunden, S.J., Hill, R. (1989), *J. Organomet. Chem.* 371, 145.
- 223 Gholivand, K., Schatte, G., Willner, H. (1987), *Inorg. Chem.* 26, 2137; Schatte, G., Willner, H., Willert-Porada, M. (1992), *Magn. Reson. Chem.* 30, 118.
- 224 Mason, J., Bronswijk, W.v. (1969), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 357.
- 225 Emeléus, H.J., Shreeve, J.M., Verma, R.D. (1989), *Adv. Inorg. Chem.* 33, 139 (die δ_F -Werte von ONF_3 und NCIF_2 sind mit falschem Vorzeichen zitiert).
- 226 Minkwitz, R., Naß, R. (1988), *Z. Naturforsch.* 43b, 1478.
- 227 Jander, J., Münch, V. (1978), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446, 193.
- 228 Baumgardner, C.L., Freeman, J.P. (1966), *Tetrahedron Lett.* 5547; Williamson, S.M., Gupta, O.D., Shreeve, J.M. (1986), *Inorg. Synth.* 24, 62.
- 229 Zollinger, J.L., Wright, C.D., McBrady, J.J., Dybvig, D.H., Fleming, F.A., Kurhajec, G.H., Mitsch, R.A., Neuvar, E.W. (1973), *J. Org. Chem.* 38, 1065.
- 230 Wright, C.D., Zollinger, J.L. (1973), *J. Org. Chem.* 38, 1075.
- 231a DesMarteau, D.D., Seppelt, K. (1980), *Angew. Chem.* 92, 659.
- 231b DesMarteau, D.D., Eysel, H.H., Oberhammer, H., Günther, H. (1982), *Inorg. Chem.* 21, 1607.
- 232 Gupta, O.D., Kirchmeier, R.L., Shreeve, J.M. (1990), *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2383.
- 233 Hammer, C.F., Chandrasegaran, S. (1984), *J. Am. Soc.* 106, 1543.
- 234 Sekiya, A., DesMarteau, D.D. (1980), *J. Fluorine Chem.* 15, 183.
- 235 Sekiya, A., DesMarteau, D.D. (1981), *J. Org. Chem.* 46, 1277.
- 236 Grakauskas, V., Baum, K. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1679.
- 237 Seguin, M., Adenis, J.C., Michaud, C., Basselier, J.J. (1980), *J. Fluorine Chem.* 15, 37.
- 238 Bauknight, C.W., DesMarteau, D.D. (1988), *J. Org. Chem.* 53, 4443.
- 239 Bauknight, C.W., DesMarteau, D.D. (1990), *J. Am. Chem. Soc.* 112, 728.
- 240a Purrington, S.T., Jones, W.A. (1983), *J. Org. Chem.* 48, 761.
- 240b Umemoto, T., Harasawa, K., Tomizawa, G., Kawada, K., Tomita, K. (1991), *J. Fluorine Chem.* 53, 369.
- 241 Singh, S., DesMarteau, D.D., Zuberi, S.S., Witz, M., Huang, H.-N. (1987), *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7194.
- 242 Barnette, W.E. (1984), *J. Am. Chem. Soc.* 106, 452.
- 243 Johnson, F.A., Aycock, B.F., Haney, C., Colburn, C.B. (1969), *J. Mol. Spectrosc.* 31, 66.
- 244 Christe, K.O., Schack, C.J. (1978), *Inorg. Chem.* 17, 2749.
- 245 Fox, W.B., MacKenzie, J.S., Vanderkooi, N., Sukornick, B., Wamser, C.A., Holmes, J.R., Eibeck, R.E., Stewart, B.B. (1966), *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2604.
- 246 Christe, K.O. (1975), *Inorg. Chem.* 11, 2821; Minkwitz, R., Naß, R. (1982), *Z. Naturforsch.* 37b, 1558.
- 247a Banks, R.E., Sharif, I. (1988), *J. Fluorine Chem.* 41, 297.
- 247b Tornieporth-Oetting, I.C., Gowik, P., Klapötke, T.M. (1991), *Angew. Chem.* 103, 1490.
- 248 Reddy, G.S., Schmutzler, R. (1970), *Z. Naturforsch.* 25b, 1199.
- 249 Riesel, L., Sturm, D., Nagel, A., Taudien, S., Beuster, A., Karwatzki, A. (1986), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 542, 157.
- 250 Dimroth, K., Berger, S., Kaletsch, H. (1981), *Phosphorus Sulfur* 10, 305.

- 251 Heckmann, G., Neumüller, B., Fluck, E. (1987), *Z. Naturforsch.* **42b**, 260; s. auch Cowley, A.H., Lee, R.C.-Y. (1979), *Inorg. Chem.* **18**, 60.
- 252 Fluck, E., Neumüller, B., Braun, R., Heckmann, G., Simon, A., Borrmann, H. (1988), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567**, 23.
- 253 Riesel, L., Sturm, D., Zschunke, A., Thomas, B. (1987), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **544**, 225.
- 254 Krishnamurthy, S.S., Woods, M. (1987), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **19**, 175; Krishnamurthy, S.S., Woods, M. (1987), *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **21**, 41.
- 255 Minkwitz, R., Liedtke, A. (1989), *Z. Naturforsch.* **44b**, 679.
- 256 Appel, R., Ruppert, I., Knoll, F. (1972), *Chem. Ber.* **105**, 2492.
- 257 Nixon, J.F. (1985), *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **29**, 41.
- 258 Ugi, I., Marquarding, D., Klusacek, H., Gillespie, P., Ramirez, F. (1971), *Acc. Chem. Res.* **4**, 288.
- 259 Gillespie, P., Hoffmann, P., Klusacek, H., Marquarding, D., Pföhl, S., Ramirez, F., Tsolis, E.A., Ugi, I. (1971), *Angew. Chem.* **83**, 691.
- 260 Holmes, R.R. (1980), „Pentacoordinated Phosphorus“, Vol. 1, ACS Monograph 175, American Chemical Society, Washington.
- 261 Lazzarretti, P., Tossell, J.A. (1986), *J. Magn. Reson.* **70**, 461.
- 262 Cavell, R.G., Gibson, J.A., The, K.I. (1977), *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7841.
- 263 Minkwitz, R., Liedtke, A. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 4238.
- 264 Moreland, C.G., Doak, G.O., Littlefield, L.B., Walker, N.S., Gilje, J.W., Braun, R.W., Cowley, A.H. (1976), *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2161.
- 265 Ruppert, I. (1981), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 59.
- 266 Mahler, W., Muetterties, E.L. (1965), *Inorg. Chem.* **4**, 1520.
- 267a Althoff, W., Fild, M., Rieck, H.-P., Schmutzler, R. (1978), *Chem. Ber.* **111**, 1845.
- 267b Riesel, L., Haenel, J., Ohms, G. (1988), *J. Fluorine Chem.* **38**, 335.
- 268 Harris, R.K., Wazeer, M.I.M. (1976), *J. Chem. Soc. Dalton* **302**.
- 269 Eisenhut, M., Schmutzler, R. (1971), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1452.
- 270 Volkholz, M., Stelzer, O., Schmutzler, R. (1978), *Chem. Ber.* **111**, 890.
- 271 Gibson, J.A., Rösenthaller, G.-V., Schmutzler, R., Starke R. (1977), *J. Chem. Soc. Dalton* **450**.
- 272 Bohlen, R., Francke, R., Rösenthaller, G.-V. (1988), *Chemiker-Ztg.* **112**, 343.
- 273 Brown, S.J., Clark, J.H. (1983), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1256.
- 274 Chevrier, P.J., Brownstein, S. (1980), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1397.
- 275 Dillon, K.B., Platt, A.W.G. (1983), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1089.
- 276a Honeychuck, R.V., Hersh, W.H. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 2869; Honeychuck, R.V., Hersh, W.H. (1989), *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6056.
- 276b Kaukorat, T., Jones, P.G., Schmutzler, R. (1991), *Heteroatom Chem.* **2**, 81.
- 277 Frohn, H.J., Maurer, H. (1986), *J. Fluorine Chem.* **34**, 129.
- 278 Tyrre, W., Naumann, D. (1989), *Can. J. Chem.* **67**, 1949.
- 279 Dove, M.F.A., Sanders, J.C.P., Jones, E.L., Parkin, M.J. (1984), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1578.
- 280 Morgan, K., Sayer, B.G., Schrobilgen, G.J. (1983), *J. Magn. Reson.* **52**, 139.
- 281 Tanzella, F.L., Bartlett, N. (1981), *Z. Naturforsch.* **36b**, 1461.
- 282 Long, G.G., Moreland, C.G., Doak, G.O., Miller, M. (1966), *Inorg. Chem.* **5**, 1358; Moreland, C.G., O'Brien, M.H., Douthit, C.E. Long, G.G. (1967), *Inorg. Chem.* **6**, 834.
- 283 Ruppert, I., Bastian, V. (1978), *Angew. Chem.* **90**, 226.
- 284 Muetterties, E.L., Mahler, W., Packer, K.J., Schmutzler, R. (1964), *Inorg. Chem.* **3**, 1298.
- 285 Kasemann, R., Naumann, D. (1988), *J. Fluorine Chem.* **41**, 321.
- 286 Dean, P.A.W., Gillespie, R.J. (1969), *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7260, 7264; Dean, P.A.W., Gillespie, R.J., Hulme, R. (1969), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 990.
- 287 Calves, J.-Y., Gillespie, R.J. (1976), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 506.
- 288a Ghibaudi, E., Colussi, A.J. (1984), *Inorg. Chem.* **23**, 636.
- 288b Ghibaudi, E., Colussi, A.J., Christe, K.O. (1985), *Inorg. Chem.* **24**, 2869.
- 289 Hindman, J.C., Svirnickas, A., Appelman, E.H. (1972), *J. Chem. Phys.* **57**, 4542.
- 290a Kol, M., Rozen, S., Appelman, E.H. (1991), *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2648; s. auch Appelman, E.H., Jache, A.W. (1993), *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1376. sowie Appelman, E.H., French, D., Mishani, E., Rozen, S. (1993), *ibid.* **115**, 1378.
- 290b Minkwitz, R., Nowicki, G. (1990), *Angew. Chem.* **102**, 692.
- 291 Rosenberg, R.M., Muetterties, E.L. (1962), *Inorg. Chem.* **4**, 756.
- 292 Haas, A., Rieland, M. (1988), *Chimia* **42**, 67.
- 293 Seel, F. (1974), *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **16**, 297; Seel, F., Budenz, R., Gombler, W. (1970), *Chem. Ber.* **103**, 1701.
- 294 Gombler, W., Schaebs, J., Willner, H. (1990), *Inorg. Chem.* **29**, 2697.
- 295 Finer, E.G., Harris, R.K. (1968), *Spectrochim. Acta* **24A**, 1939.
- 296 Schindler, M. (1988), *J. Chem. Phys.* **88**, 7638.
- 297 Damerius, R., Seppelt, K., Thrasher, J.S. (1989), *Angew. Chem.* **101**, 783.
- 298 Willner, H. (1984), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 171.
- 299 Klemperer, W.G., Krieger, J.K., McCreary, M.D., Muetterties, E.L., Traficante, D.D., Whitesides, G.M. (1975), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7023.
- 300 Tossell, J.A., Lazzarretti, P. (1988), *J. Chem. Phys.* **88**, 7251.
- 301 Gombler, W. (1985), *Z. Naturforsch.* **40b**, 782.
- 302 Stahl, I., Mews, R., Glemser, O. (1980), *Chem. Ber.* **113**, 2430.
- 303 Braun, C., Dell, W., Sasse, H.-E., Ziegler, M.L. (1979), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **450**, 139.
- 304 Ruppert, I. (1980), *Chem. Ber.* **113**, 1047.
- 305 Braun, R.W., Cowley, A.H., Cushner, M.C., Lagow, R.J. (1978), *Inorg. Chem.* **17**, 1679.
- 306 Meakin, P., Ovenall, D.W., Sheppard, W.A., Jesson, J.P. (1975), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 522.
- 307 Ibbott, D.G., Janzen, A.F. (1972), *Can. J. Chem.* **50**, 2428.
- 308 Forster, A.M., Downs, A.J. (1984), *J. Chem. Soc. Dalton* **2827**.
- 309 Ruppert, I. (1979), *Chem. Ber.* **112**, 3023.
- 310a Clifford, A.F., Howell, J.L., Wooton, D.L. (1978), *J. Fluorine Chem.* **11**, 433.
- 310b Franz, G., Neumayr, F. (1964), *Inorg. Chem.* **3**, 921.

- 311 Erhart, M., Hoppenheit, R., Mews, R. (1988), *Chem. Ber.* **121**, 457.
- 312 Pötter, B., Seppelt, K. (1984), *Angew. Chem.* **96**, 138; Pötter, B., Seppelt, K., Simon, A., Peters, E.-M., Hettich, B. (1985), *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 980; s.a. Gerhardt, R., Grelbig, T., Buschmann, J., Luger, P., Seppelt, K. (1988), *Angew. Chem.* **100**, 1592.
- 313 Bartsch, R., Meier, T., Mews, R. (1988), *Chem. Ber.* **121**, 451.
- 314 Kleemann, G., Seppelt, K. (1983), *Chem. Ber.* **116**, 645.
- 315 Pötter, B., Kleemann, G., Seppelt, K. (1984), *Chem. Ber.* **117**, 3255.
- 316 Ruppert, I. (1979), *Angew. Chem.* **91**, 941.
- 317 Meier, T., Mews, R. (1989), *J. Fluorine Chem.* **42**, 81.
- 318 Wessel, J., Kleemann, G., Seppelt, K. (1983), *Chem. Ber.* **116**, 2399.
- 319 Lösing, O., Willner, H. (1989), *Angew. Chem.* **101**, 1283.
- 320 Thrasher, J.S., Madappat, K.V. (1989), *Angew. Chem.* **101**, 1284.
- 321 Merrill, C.I., Williamson, S.M., Cady, G.H., Eggers, D.F. (1962), *Inorg. Chem.* **1**, 215.
- 322 O'Brien, B.A., DesMarteau, D.D. (1984), *Inorg. Chem.* **23**, 644.
- 323 Alam, K., Shreeve, J.M. (1988), *Inorg. Chem.* **27**, 1374.
- 324 Minkwitz, R., Werner, A. (1988), *J. Fluorine Chem.* **39**, 141; Minkwitz, R., Lekies, R., Werner, A. (1988), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559**, 163.
- 325 Minkwitz, R., Werner, A. (1987), *J. Fluorine Chem.* **37**, 397.
- 326 Jameson, C.J., Jameson, A.K., Oppusunggu, D. (1986), *J. Chem. Phys.* **85**, 5480.
- 327 Seppelt, K. (1975), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 12.
- 328 Lau, C., Passmore, J. (1975), *J. Fluorine Chem.* **6**, 77.
- 329 Lau, C., Passmore, J. (1976), *J. Fluorine Chem.* **7**, 261.
- 330a Naumann, D., Herberg, S. (1982), *J. Fluorine Chem.* **19**, 205.
- 330b Herberg, S., Naumann, D. (1982), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **494**, 159.
- 331 Klein, G., Naumann, D. (1985), *J. Fluorine Chem.* **30**, 259.
- 332 Seppelt, K. (1974), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 287.
- 333 Seppelt, K. (1973), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 65.
- 334 Schack, C.J., Christe, K.O. (1988), *J. Fluorine Chem.* **39**, 163.
- 335 Naumann, D., Wilkes, B. (1988), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560**, 147.
- 336 Wynne, K.J. (1970), *Inorg. Chem.* **9**, 299.
- 337 Lehmann, E. (1978), *J. Chem. Res.* (S) **42**.
- 338 Maxwell, W.M., Wynne, K.J. (1981), *J. Inorg. Chem.* **20**, 1707.
- 339 Damerius, R., Huppmann, P., Lentz, D., Seppelt, K. (1984), *J. Chem. Soc. Dalton* **2821**.
- 340 Lau, C., Passmore, J., Richardson, E.K., Whidden, T.K., White, P.S. (1985), *Can. J. Chem.* **63**, 2273.
- 341 Tötsch, W., Sladky, F. (1983), *Z. Naturforsch.* **38b**, 1025.
- 342 Lawlor, L.J., Martin, A., Murchie, M.P., Passmore, J., Sanders, J.C.P. (1989), *Can. J. Chem.* **67**, 1501.
- 343a Alam, K., Janzen, A.F. (1985), *J. Fluorine Chem.* **27**, 467.
- 343b Jang, M., Janzen, A.F. (1991), *J. Fluorine Chem.* **52**, 45.
- 344 Janzen, A.F., Alam, K., Blackburn, B.J. (1989), *J. Fluorine Chem.* **42**, 173.
- 345 Janzen, A.F., Jang, M. (1989), *Can. J. Chem.* **67**, 71.
- 346 Janzen, A.F., Alam, K., Jang, M., Blackburn, B.J., Secco, A.S. (1988), *Can. J. Chem.* **66**, 1308.
- 347 Bildstein, B., Tötsch, W., Sladky, F. (1981), *Z. Naturforsch.* **36b**, 1542.
- 348a Lentz, D., Seppelt, K. (1979), *Angew. Chem.* **91**, 68.
- 348b Lentz, D., Pritzkow, H., Seppelt, K. (1978), *Inorg. Chem.* **17**, 1926.
- 349a Christe, K.O., Sanders, J.C.P., Schrobilgen, G.J., Wilson, W.W. (1991), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **837**; OIF⁻ s. auch Christe, K.O., Dixon, D.A., Mahjoub, A.R., Mercier, H.P.A., Sanders, J.C.P., Seppelt, K., Schrobilgen, G.J., Wilson, W.W. (1993) *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2696.
- 349b Mahjoub, A.-R., Seppelt, K. (1991), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **840**; s.a. (1992), *Angew. Chem.* **104**, 1047.
- 350 Collins, M.J., Schrobilgen, G.J. (1985), *Inorg. Chem.* **24**, 2608.
- 351 Schack, C.J., Christe, K.O. (1984), *J. Fluorine Chem.* **24**, 467.
- 352 Schack, C.J., Christe, K.O. (1988), *J. Fluorine Chem.* **39**, 153.
- 353 Morris, R.J., Moss, K.C. (1979), *J. Fluorine Chem.* **13**, 551.
- 354 Cornwell, C.D. (1966), *J. Chem. Phys.* **44**, 874.
- 355 Christe, K.O., Hon, J.F., Pilipovich, D. (1973), *Inorg. Chem.* **12**, 84.
- 356 Christe, K.O., Wilson, W.W., Chirakal, R.V., Sanders, J.C.P., Schrobilgen, G.J. (1990), *Inorg. Chem.* **29**, 3506.
- 357 Breuer, W., Frohn, H.J. (1987), *J. Fluorine Chem.* **34**, 443.
- 358a Bartlett, N., Beaton, S., Reeves, L.W., Wells, E.J. (1964), *Can. J. Chem.* **42**, 2531.
- 358b Christe, K.O., Bougon, R. (1992), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1056**.
- 358c Gillespie, R.J., Quail, J.W. (1964), *Can. J. Chem.* **42**, 2671.
- 359 Christe, K.O., Wilson, W.W., Curtis, E.C. (1983), *Inorg. Chem.* **22**, 3056.
- 360a Gillespie, R.J., Schrobilgen, G.J. (1974), *Inorg. Chem.* **13**, 1230.
- 360b Brownstein, M., Selig, H. (1972), *Inorg. Chem.* **11**, 656.
- 361 Wilson, W.W., Christe, K.O. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 4172.
- 362 Christe, K.O., Wilson, W.W. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 3275.
- 363 Naumann, D., Tyrre, W. (1989), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **47**.
- 364 Breuer, W., Frohn, H.J. (1990), *J. Fluorine Chem.* **47**, 301.
- 365 Mahjoub, A.R., Hoser, A., Fuchs, J., Seppelt, K. (1989), *Angew. Chem.* **101**, 1528; Mahjoub, A. R., Seppelt, K. (1991), *Angew. Chem.* **103**, 309.
- 366 Gillespie, R.J., Spekkens, P.H. (1977), *J. Chem. Soc. Dalton* **1539**.
- 367 Bougon, R., Huy, T.B., Charpin, P., Gillespie, R., Spekkens, P.H. (1979), *J. Chem. Soc. Dalton* **6**.
- 368 Frohn, H.J., Pahlmann, W. (1984), *J. Fluorine Chem.* **24**, 219.
- 369 Gillespie, R.J., Krasznai, J.P. (1977), *Inorg. Chem.* **16**, 1384.
- 370 Christe, K.O., Wilson, W.W., Wilson, R.D. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 904.
- 371 Christe, K.O., Wilson, R.D. (1973), *Inorg. Chem.* **12**, 1356.
- 372 Christe, K.O., Schack, C.J. (1976), *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 319.

- 373 Christe, K.O., Wilson, R.D., Curtis, E.C. (1973), *Inorg. Chem.* **12**, 1358.
- 374 Syvret, R.G., Schrobilgen, G.J. (1989), *Inorg. Chem.* **28**, 1564.
- 375 Christe, K.O., Wilson, R.D., Schack, C.J. (1981), *Inorg. Chem.* **20**, 2104.
- 376 Alexandre, M., Rigny, P. (1974), *Can. J. Chem.* **52**, 3676.
- 377 Gillespie, R.J., Schrobilgen, G.J. (1976), *Inorg. Chem.* **15**, 22.
- 378 Holloway, J.H., Schrobilgen, G.J. (1981), *Inorg. Chem.* **20**, 3363.
- 379 Schrobilgen, G.J. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 863.
- 380 Schrobilgen, G.J. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1506.
- 381 Faggiani, R., Kennepohl, D.K., Lock, C.J.L., Schrobilgen, G.J. (1986), *Inorg. Chem.* **25**, 563.
- 382 Gillespie, R.J., Schrobilgen, G.J. (1974), *Inorg. Chem.* **13**, 765.
- 383 Gillespie, R.J., Netzer, A., Schrobilgen, G.J. (1974), *Inorg. Chem.* **13**, 1455.
- 384 Holloway, J.H., Schrobilgen, G.J. (1980), *Inorg. Chem.* **19**, 2632.
- 385 Schrobilgen, G.J., Holloway, J.H., Granger, P., Brevard, C. (1978), *Inorg. Chem.* **17**, 980.
- 386 Schumacher, G.A., Schrobilgen, G.J. (1983), *Inorg. Chem.* **22**, 2178.
- 387 Emara, A.A.A., Schrobilgen, G.J. (1987), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1644.
- 388 Emara, A.A.A., Schrobilgen, G.J. (1988), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 257.
- 389 Schumacher, G.A., Schrobilgen, G.J. (1984), *Inorg. Chem.* **23**, 2923.
- 390 Gillespie, R.J., Schrobilgen, G.J. (1974), *Inorg. Chem.* **13**, 2370.
- 391 Rupp, H.H., Seppelt, K. (1974), *Angew. Chem.* **86**, 669.
- 392 Seppelt, K., Bartlett, N. (1977), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 122.
- 393 Seppelt, K., Rupp, H.H. (1974), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 331.
- 394 Frame, H.D. (1969), *Chem. Phys. Lett.* **3**, 182.
- 395 Dean, P.A.W., Evans, D.F. (1967), *J. Chem. Soc. (A)* 698.
- 396 Dean, P.A.W., Ferguson, B.J. (1974), *Can. J. Chem.* **52**, 667.
- 397 Dean, P.A.W. (1973), *Can. J. Chem.* **51**, 4024.
- 398 Chernyshov, B.N., Didenko, N.A., Bukvetskii, B.V., Gerasimenko, A.V., Kavun, V.Y. (1989), *Russ. J. Inorg. Chem.* **34**, 1239. Chernyshov, B.N., Didenko, N.A., Bakeeva, N.G. (1989), *Sov. J. Coord. Chem.* **15**, 552.
- 399 Borden, R.S., Hammer, R.N. (1970), *Inorg. Chem.* **9**, 2004.
- 400 Riesel, L., Pauli, J., Buslaev, Y.A., Il'in, E.G., Ignatov, M.E. (1988), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 167.
- 401 Borden, R.S., Loeffler, P.A., Dyer, D.S. (1972), *Inorg. Chem.* **11**, 2481.
- 402 Dyer, D.S., Ragsdale, R.O. (1969), *Inorg. Chem.* **8**, 1116.
- 403 Michelson, C.E., Dyer, D.S., Ragsdale, R.O. (1970), *J. Chem. Soc.(A)* 2296.
- 404 Pauli, J., Storek, W., Riesel, L. (1988), *Z. Chem.* **28**, 226.
- 405 Turin, E., Nielson, R.M., Merbach, A.E. (1987), *Inorg. Chim. Acta* **134**, 67.
- 406 Sala-Pala, J., Guerschais, J. (1978), *J. Chem. Res. (M)* 3074.
- 407 Fowler, B.R., Moss, K.C. (1979), *J. Fluorine Chem.* **14**, 485.
- 408 Brownstein, S. (1973), *Inorg. Chem.* **12**, 584.
- 409 Brownstein, S. (1980), *J. Fluorine Chem.* **15**, 539.
- 410 Aksnes, D.W., Hutchinson, S.M., Packer, K.J. (1968), *Mol. Phys.* **14**, 301.
- 411 Howell, J.A.S., Moss, K.C. (1971), *J. Chem. Soc. (A)* 2483.
- 412 Buslaev, Y.A., Ilyin, E.G. (1974), *J. Fluorine Chem.* **4**, 271.
- 413 Buslaev, Y.A., Kokunov, Y.V., Kopanov, V.D., Gustyakova, M.P. (1974), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1569.
- 414 Hibbert, R.C. (1986), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 317; *J. Chem. Soc. Dalton* 751.
- 415 Rehder, D., Fenske, D., Baum, G., Borgholte, H., Dehnicke, K. (1989), *Z. Naturforsch.* **44b**, 1385.
- 416 Christe, K.O., Wilson, W.W., Bougon, R.A. (1986), *Inorg. Chem.* **25**, 2163.
- 417 Bougon, R., Bui Huy, T., Charpin, P. (1975), *Inorg. Chem.* **8**, 1822.
- 418a Noble, A.M., Winfield, J.M. (1970), *J. Chem. Soc. (A)* 2574.
- 418b McFarlane, W., Noble, A.M., Winfield, J.M. (1971), *J. Chem. Soc. (A)* 948.
- 419 Fraser, G.W., Gibbs, C.J.W., Peacock, R.D. (1970), *J. Chem. Soc. (A)* 1708.
- 420 Fawcett, J., Griffith, G.A., Peacock, R.D., Russell, D.R. (1988), *Polyhedron* **7**, 2015.
- 421 Sünkel, K., Urban, G., Beck, W. (1983), *J. Organomet. Chem.* **252**, 187; Appel, M., Beck, W. (1987), *ibid.* **319**, C1.
- 422a Richmond, T.G., Osterberg, C.E., Arif, A.M. (1987), *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 8091.
- 422b Green, M.L.H., Parkin, G., Chen, M., Prout, K. (1986), *J. Chem. Soc. Dalton* 2227.
- 422c Dadkhah, H., Kashef, N., Richards, R.L., Hughes, D.L., Pombeiro, A.J.L. (1983), *J. Organomet. Chem.* **255**, C1.
- 423 Brückner, P., Peters, G., Preetz, W. (1993), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 551.
- 424 Dove, M.F.A., Lloyd Jones, E.M., Clark, R.J. (1989), *Magn. Reson. Chem.* **27**, 973.
- 425 Akena, A.M., Brown, D.S., Tuck, D.G. (1971), *Can. J. Chem.* **49**, 1505.
- 426 Atherton, M.J., Holloway, J.H. (1978), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 254.
- 427 Fenske, D., Völpl, K., Dehnicke, K. (1987), *Z. Naturforsch.* **42b**, 1398; (1988), *ibid.* **43b**, 1125.
- 428 Chisholm, M.H., Clark, D.L., Errington, R.J., Folting, K., Huffman, J.C. (1988), *Inorg. Chem.* **27**, 2071; Chisholm, M.H., Clark, D.L., Huffman, J.C. (1985), *Polyhedron* **4**, 1203.
- 429 Fawcett, J., Peacock, R.D., Russel, D.R. (1980), *J. Chem. Soc. Dalton* 2294.
- 430 Roesky, H.W., Zimmer, M., Noltemeyer, M., Sheldrick, G.M. (1988), *Chem. Ber.* **121**, 1377.
- 431 Roesky, H.W., Scholz, M., Edelmann, F., Noltemeyer, M., Sheldrick, G.M. (1987), *Chem. Ber.* **120**, 1881.
- 432a Franklin, K.J., Lock, C.J.L., Sayer, B.G., Schrobilgen, G.J. (1982), *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5303.
- 432b Dean, P.A.W. (1986), *Inorg. Chim. Acta* **114**, L1.
- 433 Colquhoun, I.J., McFarlane, W. (1982), *J. Magn. Reson.* **46**, 525.
- 434 Dixon, K.R., McFarland, J.J. (1972), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1274.

- 435 Pfadenhauer, E.H., McCain, D.C. (1970), *J. Phys. Chem.* 74, 3291.
- 436 Matwiyoff, N.A., Asprey, L.B., Wageman, W.E., Reisfeld, M.J., Fukushima, E. (1969), *Inorg. Chem.* 8, 750.
- 437 Shipachev, V.A., Zemskov, S.V. (1982), *Koord. Khim.* 8, 990.
- 438 Zemskov, S.V., Gabuda, S.P. (1976), *Zh. Strukt. Khim.* 17, 904; Gabuda, S.P., Zemskov, S.V. (1987), *J. Struct. Chem. (USSR)* 28, 379.
- 439 Evans, D.F., Turner, G.K. (1975), *J. Chem. Soc. Dalton* 1238.
- 440 Shipachev, V.A., Zemskov, S.V., Tkachev, S.V., Alt, L.Y. (1980), *Sov. J. Coord. Chem.* 6, 959.
- 441 a Downs, A.J., Gardner, C.J. (1984), *J. Chem. Soc. Dalton* 2127.
- 441 b Seppelt, K. (1976), *Chem. Ber.* 109, 1046.
- 441 c Cuellar, E.A., Marks, T.J. (1981), *Inorg. Chem.* 20, 2129.
- 442 Fawcett, J., Peacock, R.D., Russel, D.R. (1987), *J. Chem. Soc. Dalton* 567.
- 443 Tarasov, V.P., Kirakosyan, G.A., Buslaev, Y.A., Svetlov, A.A., Sinitsyn, N.M. (1983), *Inorg. Chim. Acta* 69, 239.
- 444 Deutsch, C., Taylor, J. (1987), *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 508, 33; Taylor, J., Deutsch, C. (1988), *Biophys. J.* 53, 227.
- 445 a Wyrwicz, A.M., Conboy, C.B., Nichols, B.G., Ryback, K.R., Eisele, P. (1987), *Biochim. Biophys. Acta* 929, 271.
- 445 b Wyrwicz, A.M., Pszeny, M.H., Schofield, J.C., Tillman, P.C., Gordon, R.E., Martin, P.A. (1983), *Science* 222, 428.
- 445 c Koehler, K.A., Stone, E.E., Shelton, R.A., Jarnagin, F., Koehler, L.S., Fossel, E.T. (1978), *J. Magn. Reson.* 30, 75.
- 445 d Balonga, P.E., Kowalewski, V.J., Contreras, R.H. (1988), *Spectrochim. Acta* 44A, 819.
- 445 e Cholli, A.L. (1991), *Appl. Spectrosc.* 45, 839.
- 446 Lai, C.-S., Stair, S.J., Mizioro, H., Hyde, J.S. (1984), *J. Magn. Reson.* 57, 447.
- 447 Kong, C.F., Holloway, G.M., Parhami, P., Fung, B.M. (1984), *J. Phys. Chem.* 88, 6308.
- 448 Schnur, G., Kimmich, R., Lietzenmayer, R. (1990), *Magn. Reson. Med.* 13, 478.
- 449 Stevens, A.N., Morris, P.G., Iles, R.A., Sheldon, P.W., Griffiths, J.R. (1984), *Brit. J. Cancer* 50, 113.
- 450 Hull, W.E., Port, R.E., Herrmann, R., Britsch, B., Kunz, W. (1988), *Cancer Res.* 48, 1680.
- 451 Grün, B.R., Berger, U., Oberdorfer, F., Hull, W.E., Ostertag, H., Friedrich, E., Lehmann, J., Keppler, D. (1990), *Eur. J. Biochem.* 190, 11.
- 452 Hull, W.E., Kunz, W., Port, R.E., Seiler, N. (1988), *NMR in Biomed.* 1, 11.
- 453 Gerig, J.T. (1989), *Methods Enzymol.* 177, 3.
- 454 Brindle, K., Williams, S.P., Boulton, M. (1989), *FEBS Lett.* 255, 121.
- 455 Sixl, F., King, R.W., Bracken, M., Feeney, J. (1990), *Biochem. J.* 266, 545.
- 456 a Miles, E.W., Phillips, R.S., Yeh, H.J.C., Cohen, L.A. (1986), *Biochemistry* 25, 4240.
- 456 b Sykes, B.D., Weingarten, H.I., Schlesinger, M.J. (1974), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71, 469.
- 457 Macheroux, P., Kojiro, C.L., Schopfer, L.M., Chakraborty, S., Massey, V. (1990), *Biochemistry* 29, 2670.
- 458 Gollnick, P., Hardin, C.C., Horowitz, J. (1986), *Nucleic Acids Res.* 14, 4659.
- 459 Hardin, C.C., Gollnick, P., Horowitz, J. (1988), *Biochemistry* 27, 487.
- 460 Chu, W.C., Horowitz, J. (1989), *Nucleic Acids Res.* 17, 7241.
- 461 Bruch, M.D. (1989), *Macromolecules* 22, 151.
- 462 Tonelli, A.E., Schilling, F.C., Cais, R.E. (1982), *Macromolecules* 15, 849.
- 463 Bruch, M.D., Bovey, F.A., Cais, R.E. (1984), *Macromolecules* 17, 2547.
- 464 Cais, R.E., Kometani, J.M. (1985), *Macromolecules* 18, 1354.
- 465 Cais, R.E., Mirau, P.A., Siddiqui, S. (1987), *Brit. Polym. J.* 19, 189.
- 466 Dec, S.F., Wind, R.A., Maciel, G.E. (1987), *Macromolecules* 20, 2754.
- 467 a Rinaldi, P.L. (1982), *Progr. NMR Spectrosc.* 15, 291.
- 467 b Yamaguchi, S. (1983), *Asymmetric Synthesis* 1, 125.
- 468 Parker, D. (1991), *Chem. Rev.* 91, 1441.
- 469 Sullivan, G.R., Dale, J.A., Mosher, H.S. (1973), *J. Org. Chem.* 38, 2143.
- 470 Takeuchi, Y., Itoh, N., Note, H., Koizumi, T., Yamaguchi, K. (1991), *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6318; Takeuchi, Y., Itoh, N., Satoh, T., Koizumi, T., Yamaguchi, K. (1993), *J. Org. Chem.* 58, 1812.
- 472 Wang, Y., Mosher, H.S. (1991), *Tetrahedron Lett.* 32, 987.
- 473 a Hamman, S. (1989), *J. Fluorine Chem.* 45, 377.
- 473 b Barrele, M., Hamman, S. (1991), *Magn. Reson. Chem.* 29, 759.
- 473 c Hamman, S. (1990), *J. Fluorine Chem.* 50, 327.
- 473 d Heumann, A., Faure, R. (1993), *J. Org. Chem.* 58, 1276.
- 474 Nabeya, A., Endo, T. (1988), *J. Org. Chem.* 53, 3358.
- 475 Kawa, H., Yamaguchi, F., Ishikawa, N. (1982), *J. Fluorine Chem.* 20, 475.
- 476 a Cuvilot, D., Mangeney, P., Alexakis, A., Normant, J.-F., Lellouche, J.-P. (1989), *J. Org. Chem.* 54, 2420.
- 476 b Brown, S.E., Coates, J.H., Lincoln, S.F., Coghlan, D.R., Easton, C.J. (1991), *J. Chem. Soc. Faraday* 87, 2699.
- 477 Emsley, J.W., Phillips, L., Wray, V. (1975), *Prog. NMR Spectrosc.* 10, 83.
- 478 McFarlane, W. (1969), *Q. Rev. Chem. Soc.* 23, 187.
- 479 Jameson, C.J., Gutowsky, H.S. (1969), *J. Chem. Phys.* 51, 2790.
- 480 Jameson, C.J. (1987), *Methods Stereochem. Anal.* 8, 205.
- 481 Kowalewski, J. (1977), *Progr. NMR Spectrosc.* 11, 1; Kowalewski, J. (1982), *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 12, 82.
- 482 Facelli, J.C., Barfield, M. (1984), *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3407.
- 483 Gopinathan, M.S., Narasimhan, P.T. (1971), *Mol. Phys.* 21, 1141.
- 484 Appleton, T.G., Clark, H.C., Manzer, L.E. (1973), *Coord. Chem. Rev.* 10, 335.
- 485 Nefedov, V.I., Yarzhevsky, V.G., Tarasov, V.P. (1976), *Chem. Phys.* 18, 417.
- 486 Shustorovich, E., Dobosh, P.A. (1980), *J. Magn. Reson.* 39, 101.
- 487 Günther, H. (1992), „NMR-Spektroskopie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 488 Hägele, G., Engelhardt, Boenigk, W. (1987), „Simulation und automatische Analyse von Kernresonanzspektren“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 489 Grode, S.H., Gillis, R.W. (1989), *J. Magn. Reson.* 82, 122.
- 490 Muentner, J.S., Klemperer, W. (1970), *J. Chem. Phys.* 52, 6033.

- 491 Pendlebury, M.H., Phillips, L., Wray, V. (1974), *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 787.
- 492 Phillips, L., Wray, V. (1974), *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 928.
- 493a Diksic, M., Jolly, D. (1986), *Carbohydr. Res.* 153, 17.
- 493b Abraham, R.J., Chambers, E.J., Thomas, W.A. (1992), *Magn. Reson. Chem.* 30, S60.
- 493c Praly, J.-P., Descotes, G. (1988), *C. R. Acad. Sci. Ser. 2*, 307, 1637.
- 493d Baer, H.H., Jaworska-Sobiesiak, A. (1985), *Carbohydr. Res.* 140, 201.
- 494 Williamson, K.L., Li Hsu, Y.-F., Hall, F.H., Swager, S., Coulter, M.S. (1968), *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6717.
- 495 Ihrig, A.M., Smith, S.L. (1970), *J. Am. Chem. Soc.* 92, 759.
- 496 Wasser, R., Diehl, P. (1987), *Magn. Reson. Chem.* 25, 766.
- 497 Hall, L.D., Jones, D.L. (1973), *Can. J. Chem.* 51, 2925.
- 498a Hamman, S., Béguin, C., Charlon, C., Luu-Duc, C. (1983), *Org. Magn. Reson.* 21, 361.
- 498b Dahbi, A., Hamman, S., Béguin, C.G. (1986), *Magn. Reson. Chem.* 24, 337.
- 498c Hamman, S., Benaissa, T., Béguin, C.G. (1988), *Magn. Reson. Chem.* 26, 621.
- 499 Jonas, J., Allerhand, A., Gutowsky, H.S. (1965), *J. Chem. Phys.* 42, 3396.
- 500 Govil, G., Bernstein, H.J. (1968), *J. Chem. Phys.* 48, 285.
- 501 Alger, T.D., Gutowsky, H.S., Vold, R.L. (1967), *J. Chem. Phys.* 47, 3130.
- 502 Jones, V.I.P., Ladd, J.A. (1970), *J. Chem. Soc. (B)* 1719.
- 503a Watanabe, S., Ando, I. (1983), *J. Mol. Struct.* 104, 155.
- 503b Watanabe, S., Ando, I. (1983), *J. Mol. Struct.* 84, 77.
- 504a Suntioinen, S., Laatikainen, R. (1992), *Magn. Reson.* 30, 415.
- 504b Suntioinen, S., Laatikainen, R. (1991), *Magn. Reson.* 29, 433.
- 505 Wray, V., Ernst, L., Lustig, E. (1977), *J. Magn. Reson.* 27, 1.
- 506 Wray, V., Lincoln, D.N. (1976), *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 1307.
- 507 Wong, T.C., Rutar, V., Wang, J.-S. (1984), *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7046; Guo, W., Wong, T.C. (1986), *Magn. Reson. Chem.* 24, 75.
- 508a Denisov, A.Y., Mamatyuk, V.I., Shkurko, O.P. (1985), *Magn. Reson. Chem.* 23, 482.
- 508b Duchêne, M., Emsley, J.W., Lindon, J.C., Stephenson, D.S., Salman, S.R. (1976), *J. Magn. Reson.* 22, 207.
- 508c Cox, R.H., Bothner-By, A.A. (1968), *J. Phys. Chem.* 72, 1646.
- 509 Seel, F., Budenz, R., Gombler, W. (1970), *Z. Naturforsch.* 25b, 885.
- 510 Abraham, R.J., Ellison, S.L.R., Barfield, M., Thomas, W.A. (1987), *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 977.
- 511a Cassidei, L., Sciacovelli, O. (1985), *Spectrochim. Acta* 41A, 1459.
- 511b Mallory, F.B., Mallory, C.W., Fedarko, M.-C. (1974), *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3536.
- 512 Facelli, J.C., Giribet, C.G., Contreras, R.H. (1982), *Org. Magn. Reson.* 19, 138.
- 513 Schaefer, T., Sebastian, R. (1990), *Can. J. Chem.* 68, 1383.
- 514 Hilton, J., Sutcliffe, L.H. (1975), *Progr. NMR Spectrosc.* 10, 27.
- 515 Mallory, F.B., Mallory, C.W., Ricker, W.M. (1975), *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4770.
- 516 Mallory, F.B., Mallory, C.W., Ricker, W.M. (1985), *J. Org. Chem.* 50, 457.
- 517a Sardella, D.J., Boger, E. (1989), *Magn. Reson. Chem.* 27, 13.
- 517b Hsee, L.C., Sardella, D.J. (1990), *Magn. Reson. Chem.* 28, 688.
- 518 Yamamoto, G., Oki, M. (1984), *J. Org. Chem.* 49, 1913.
- 519 Yamamoto, G., Oki, M. (1985), *Tetrahedron Lett.* 26, 457.
- 520 Engelmann, A.R., Contreras, R.H. (1983), *Int. J. Quantum Chem.* 23, 1033; vgl. auch Diz, A.C., Ruiz de Azua, M.C., Giribet, C.G., Contreras, R.H. (1990), *Int. J. Quantum Chem.* 37, 663.
- 521a Rae, I.D., Staffa, A., Diz, A.C., Giribet, C.G., Ruiz de Azua, M.C., Contreras, R.H. (1987), *Aust. J. Chem.* 40, 1923.
- 521b Mallory, F.B., Luzik, E.D., Mallory, C.W., Carroll, P.J. (1992), *J. Org. Chem.* 57, 366.
- 522 Boyd, A.S.F., Davidson, J.L., McIntosh, C.H., Leverd, P.C., Lindsell, W.E., Simpson, N.J. (1992), *J. Chem. Soc. Dalton* 2531.
- 523 Kovar, R.A., Morgan, G.L. (1970), *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5067; Wehrli, F.W. (1978), *J. Magn. Reson.* 30, 193.
- 524 Whipple, E.B., Brown, T.H., Farrar, T.C., Coyle, T.D. (1965), *J. Chem. Phys.* 43, 1841.
- 525a Kuhlmann, K., Grant, D.M. (1964), *J. Phys. Chem.* 68, 3208.
- 525b Farquharson, M.J., Hartman, J.S. (1984), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 256.
- 526 Köster, R., Schüßler, W., Boese, R. (1990), *Chem. Ber.* 123, 1945.
- 527 Brownstein, S. (1980), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 149.
- 528 Garber, A.R., Bodner, G.M., Todd, L.J., Siedle, A.R. (1977), *J. Magn. Reson.* 28, 383.
- 529 Kirakosyan, G.A., Loginov, S.V., Galuzina, T.V., Tarasov, V.P., Buslaev, Y.A. (1990), *Russ. J. Inorg. Chem.* 35, 1314.
- 530a Naumann, D., Strauß, W., Tyrre, W. (1991), *J. Organomet. Chem.* 407, 1.
- 530b Fenton, D.E., Gillies, D.G., Massey, A.G., Randall, E.W. (1964), *Nature* 201, 818.
- 531 Kalinowski, H.-O., Berger, S., Braun, S. (1984), „¹³C-NMR-Spektroskopie“, Thieme, Stuttgart.
- 532 Thompson, J.C., Wright, A.P.G., Reynolds, W.F. (1981), *J. Fluorine Chem.* 17, 509.
- 533 Duangthai, S., Webb, G.A. (1982), *Org. Magn. Reson.* 20, 225.
- 534 Murray, M. (1973), *J. Magn. Reson.* 9, 326.
- 535 Johannesen, R.B. (1967), *J. Chem. Phys.* 47, 955; Johannesen, R.B., Farrar, T.C., Brinckman, F.E., Coyle, T.D., (1966), *ibid.* 44, 962.
- 536 Sharp, K.G., Li, S., Johannesen, R.B. (1976), *Inorg. Chem.* 15, 2295.
- 537 Haas, A., Vongehr, M. (1978), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447, 119.
- 538 McFarlane, W., Wood, R.J. (1969), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 262.
- 539 Birchall, T., Manivannan, V. (1986), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1441.
- 540a Harris, R.K., Packer, K.J., Reams, P. (1985), *Chem. Phys. Lett.* 115, 16.
- 540b Bai, H., Harris, R.K., Reuter, H. (1991), *J. Organomet. Chem.* 408, 167.
- 541 Clark, H.C., Cyr, N., Tsai, J.H. (1967), *Can. J. Chem.* 45, 1073.

- 542a Williams, D.E., Toporcer, L.H., Ronk, G.M. (1970), *J. Phys. Chem.* **74**, 2139.
- 542b Ulrich, S.E., Zuckerman, J.J. (1979), *Inorg. Chim. Acta* **34**, 161.
- 542c Coyle, T.D., Stafford, S.L., Stone, F.G.A. (1961), *Spectrochim. Acta* **17**, 968.
- 543 Adcock, W., Kok, G.B., Abeywickrema, A.N., Kitching, W., Drew, G.M., Olszowsky, H.A., Schott, I. (1983), *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 290.
- 544a Eujen, R., Lagow, R.J. (1978), *J. Chem. Soc. Dalton* **541**.
- 544b Eujen, R., Patorra, A. (1992), *J. Organomet. Chem.* **438**, 57, C1.
- 545 Lunazzi, L., Brownstein, S. (1969), *J. Magn. Reson.* **1**, 119.
- 546 Wasylshen, R.E., Mooibroek, S., Macdonald, J.B. (1984), *J. Chem. Phys.* **81**, 1057.
- 547a Gillespie, R.J., Quail, J.W. (1963), *J. Chem. Phys.* **39**, 2555.
- 547b Wasylshen, R.E., Connor, C., Friedrich, J.O. (1984), *Can. J. Chem.* **62**, 981.
- 548a Fraser, G.W., Peacock, R.D., McFarlane, W. (1969), *Mol. Phys.* **17**, 291.
- 548b Kokunov, Y.V., Gorbunova, Y.E., Afamasjev, V.M., Petrov, V.N., Davidovich, R.L., Buslaev, Y.A. (1990), *J. Fluorine Chem.* **50**, 285.
- 549 Birchall, T., Myers, R.D., de Waard, H., Schrobilgen, G.J. (1982), *Inorg. Chem.* **21**, 1068.
- 550 Aramini, J., Batchelor, R.J., Jones, C.H.W., Einstein, F.W.B., Sharma R.D. (1987), *Can. J. Chem.* **65**, 2643.
- 551 Thrasher, J.S., Bauknight, C.W., DesMarteau, D.D., (1985), *Inorg. Chem.* **24**, 1598.
- 552 Buckingham, A.D., Love, I. (1970), *J. Magn. Reson.* **2**, 338; Towl, A.D.C., Schaumburg, K. (1971), *Mol. Phys.* **22**, 49; Jansen, H.B., Meeuwis, A., Pykkö P. (1979), *Chem. Phys.* **38**, 173.
- 553 Oenal, D.W., Weigert, F.J., pers. Mitteil.
- 554 Thompson, J.C., Wright, A.P.G., Reynolds, W.F. (1981), *J. Fluorine Chem.* **17**, 509.
- 555 Roland, A., Seppelt, K., Sundermeyer W. (1972), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 149.
- 556 Huang, H.-N., Roesky, H., Lagow, R.J. (1991), *Inorg. Chem.* **30**, 789.
- 557 Green, R.G., Sutcliffe, L.H., Taylor, B., Walker, S.M. (1973), *Spectrochim. Acta* **30A**, 703.
- 558 Harris, R.K., Robinson, V.J. (1969), *J. Magn. Reson.* **1**, 362.
- 559 Newmark, R.A., Apai, G.R., Michael, R.O. (1969), *J. Magn. Reson.* **1**, 418.
- 560 Cavalli, L., Abraham, R.J. (1970), *Mol. Phys.* **19**, 265.
- 561 Newmark, R.A., Sederholm, C.H. (1963), *J. Chem. Phys.* **39**, 3131; Ng, S., Tang, J., Sederholm, C.H. (1965), *J. Chem. Phys.* **42**, 79.
- 562 Angelini, G., Gavuzzo, E., Segre, A.L., Speranza, M. (1990), *J. Phys. Chem.* **94**, 8762.
- 563 Sekiya, A., DesMarteau, D.D. (1981), *J. Org. Chem.* **46**, 1277; Sekiya, A., DesMarteau, D.D. (1980), *J. Fluorine Chem.* **15**, 183.
- 564 Stampf, E.J., Odum, J.D. (1976), *J. Organomet. Chem.* **108**, 1.
- 565 Wray, V. (1978), *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 855
- 566 Wray, V., Lincoln, D.N. (1977), *Org. Magn. Reson.* **9**, 155.
- 567 Barboiu, V., Emsley, J.W., Lindon, J.C. (1972), *J. Chem. Soc. Faraday 2* **241**.
- 568 Brown, I., Davies, D.W. (1976), *Chem. Phys. Lett.* **37**, 132.
- 569a Natiello, M.A., Contreras, R.H., Gavarini, H.O., Rae, I.D. (1985), *Chem. Phys.* **98**, 279.
- 569b Haigh, C.W., Hilton, J., Sutcliffe, L.H., Tiddy, G.J.T. (1975), *J. Magn. Reson.* **18**, 241.
- 570 Mallory, F.B. (1973), *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7747.
- 571 Ruiz de Azua, M.C., Diz, A.C., Giribet, C.G., Contreras, R.H., Rae, I.D. (1986), *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.* **20**, 585.
- 572 Chambers, R.D., Sutcliffe, L.H., Tiddy, G.J.T. (1970), *J. Chem. Soc. Faraday* **1025**
- 573 Hilton, J., Sutcliffe, L.H. (1976), *Spectrochim. Acta* **32A**, 201.
- 574 Schaefer, T., Marat, K., Lemire, A., Janzen, A.F. (1982), *Org. Magn. Reson.* **18**, 90.
- 575 Weigert, F.J., Mahler, W. (1972), *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5314.
- 576 Bakmutov, V.I., Galakhov, M.V., Fedin, E.I. (1985), *Magn. Reson. Chem.* **23**, 971.
- 577 Peruchena, N.M., Aucar, G.A., Contreras, R.H. (1990), *J. Mol. Struct. (Theochem)* **210**, 205.
- 578 Foster, A.B., Westwood, J.H., Donaldson, B., Hall, L.D. (1972), *Carbohydr. Res.* **25**, 228.
- 579 Cholli, A.L., Huang, C., Venturella, V., Pennino, D.J., Vernice, G.G. (1989), *Appl. Spectrosc.* **43**, 24.
- 580 Ernst, L., Pulmann, S. (1981), *Org. Magn. Reson.* **16**, 63.
- 581 Schaefer, T., Peeling, J., Penner, G.H. (1986), *Can. J. Chem.* **64**, 2162.
- 582 Mitchell, P.J., Phillips, L., Roberts, S.J., Wray, V. (1974), *Org. Magn. Reson.* **6**, 126.
- 583 Cassidei, L., Sciacovelli, O., Forlani, L. (1982), *Spectrochim. Acta* **38A**, 755.
- 584a Gillen, K.T., Douglass, D.C., Griffiths, J.E. (1978), *J. Chem. Phys.* **69**, 461.
- 584b Mlynárik, V. (1986), *Progr. NMR Spectrosc.* **18**, 277
- 585 Christe, K.O., Curtis, E.C., Dixon, D.A., Mercier, H.P., Sanders, J.C.P., Schrobilgen, G.J. (1991), *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3351.
- 586 Seppelt, K., Rupp, H.H. (1974), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 338.
- 587 Polishuk, V.R., Fedorov, L.A., Okulevich, P.O., German, L.S., Knunyants, I.L. (1970), *Tetrahedron Lett.* **3933**.
- 588 Dyatkin, B.L., Martynov, B.I., Martynova, L.G., Kizim, N.G., Sterlin, S.R., Stumbrevichute, Z.A., Fedorov, L.A. (1973), *J. Organomet. Chem.* **57**, 423.
- 589 Dukat, W., Naumann, D. (1986), *Rev. Chim. Min.* **23**, 589.
- 590 Naumann, D., Tyrre, W. (1989), *J. Organomet. Chem.* **368**, 131.
- 591 Lange, H., Naumann, D. (1988), *J. Fluorine Chem.* **41**, 185.
- 592 Burton, D.J., Tarumi, Y., Heinze, P.L. (1990), *J. Fluorine Chem.* **50**, 257.
- 593 Gombler, W., Lange, H., Naumann, D. (1990), *J. Magn. Reson.* **89**, 10.
- 594 Fedorov, L.A., Stumbrevichute, Z.A., Fedin, E.I. (1975), *J. Struct. Chem. (USSR)* **16**, 899.
- 595 Goggin, P.L., Goodfellow, R.J., McEwan, D.M., Griffiths, A.J., Kessler, K. (1979), *J. Chem. Res. (S)* **194**, (M) 2315.
- 596 Johannesen, R.B., Duerst, R.W. (1971), *J. Magn. Reson.* **5**, 355.
- 597 McFarlane, W. (1968), *J. Chem. Soc. (A)* **2280**; s.a. Shur, V.B., Tikhonova, I.A., Yanovskii, A.L., Struchow, Y.T., Petrovskii, P.V., Panov, S.Y., Furin, G.G., Volpin, M.E. (1991), *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **321**, 1002.

- 598 McFarlane, W. (1971), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 609.
- 599 a Ursu, I., Bogdan, M., Fitori, P., Balibanu, F., Demco, D.E. (1987), *Mol. Phys.* 62, 793.
- 599 b Rösch, N., Pyykkö, P. (1986), *Mol. Phys.* 57, 193.
- 600 Gillespie, R.J., Rao, U.R.K. (1983), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 422.
- 601 Rehder, D., Bechthold, H.-C., Paulsen, K. (1980), *J. Magn. Reson.* 40, 305.
- 602 Atherton, M.J., Holloway, J.H. (1978), *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14, 121.
- 603 Chambers, O.R., Harman, M.E., Rycroft, D.S., Sharp, D.W.A., Winfield, J.M. (1977), *J. Chem. Res. (M)* 1849, (S) 150.
- 604 Postel, M., Riess, J.G., Calves, J.Y., Guerschais, J. (1979), *Inorg. Chim. Acta* 32, 175.
- 605 Benn, R., Rufinska, A., King, M.A., Osterberg, C.E., Richmond, T.G. (1989), *J. Organomet. Chem.* 376, 359.
- 606 Chauveau, F. (1986), *Bull. Soc. Chim. Fr.* 199.
- 607 a Jorris, T.L., Kozik, M., Baker, L.C.W. (1990), *Inorg. Chem.* 29, 4584.
- 607 b Bourdonneau, M., Brevard, C. (1990), *Inorg. Chem.* 29, 3272.
- 608 Bailey, J.T., Clark, R.J., Levy, G.C. (1982), *Inorg. Chem.* 21, 2085.
- 609 Naumann, D., Varbelow, H.-G. (1988), *J. Fluorine Chem.* 41, 415.
- 610 Cairns, M.A., Dixon, K.R., McFarland, J.J. (1975), *J. Chem. Soc. Dalton* 1159.
- 611 Kennedy, J.D., McFarlane, W., Puddephatt (1976), *J. Chem. Soc. Dalton* 745.
- 612 Kennedy, J.D., Colquhoun, I.J., McFarlane, W., Puddephatt, R.J. (1979), *J. Organomet. Chem.* 172, 479.
- 613 Crocker, C., Goggin, P.L. (1981), *J. Chem. Res. (M)* 701.
- 614 Crocker, C., Goodfellow, R.J. (1981), *J. Chem. Res. (M)* 742.
- 615 Appleton, T.G., Chisholm, M.H., Clark, H.C., Manzer, L.E. (1972), *Inorg. Chem.* 11, 1786.
- 616 Cairns, M.A., Dixon, K.R., Rivett, G.A. (1979), *J. Organomet. Chem.* 171, 373.
- 617 Phillips, I.G., Ball, R.G., Cavell, R.G. (1987), *Inorg. Chem.* 26, 4074.
- 618 Hao, N., McGlinchey, M.J., Sayer, B.G., Schrobilgen, G.J. (1982), *J. Magn. Reson.* 46, 158.
- 619 Duncan, J.A.S., Ebsworth, E.A.V., Gould, R.O., Jones, C.L., Rankin, D.W.H., Whitelock, J.D. (1981), *J. Chem. Soc. Dalton* 1028.
- 620 Dixon, K.R., Moss, K.C., Smith, M.A.R. (1974), *J. Chem. Soc. Dalton* 971.
- 621 Hyde, E.M., Kennedy, J.D., Shaw, B.L., McFarlane, W. (1977), *J. Chem. Soc. Dalton* 1571.
- 622 Gillen, K.T., Douglass, D.C., Malmberg, M.S., Maryott, A.A. (1972), *J. Chem. Phys.* 57, 5170.
- 623 DeZwaan, J., Finney, R.J., Jonas, J. (1974), *J. Chem. Phys.* 60, 3223.
- 624 Jameson, C.J., Jameson, A.K. (1987), *Chem. Phys. Lett.* 135, 254.
- 625 Vardag, T.M., Lüdemann, H.-D. (1988), *Chem. Phys.* 128, 527.
- 626 Lee, D.H., McClung, R.E.D. (1987), *Chem. Phys.* 116, 101.
- 627 Adriaensens, P., Box, M.E., Martens, H.J., Onkelinx, E., Put, J., Gelan, J. (1988), *Eur. J. Biochem.* 177, 383.
- 628 Hull, W.E., Sykes, B.D. (1975), *J. Mol. Biol.* 98, 121; Sykes, B.D., Hull, W.E. (1978), *Methods Enzymol.* 49, 270.
- 629 Metzler, W.J., Leighton, P., Lu, P. (1988), *J. Magn. Reson.* 76, 534.
- 630 McGarvey, B.R., Schlick, S. (1984), *Macromolecules* 17, 2392.
- 631 Decressain, R., Amoureux, J.P., Carpentier, L., Nagy, J.B. (1991), *Mol. Phys.* 73, 553.
- 632 Hirokawa, K., Kitahara, H., Furukawa, Y., Nakamura, D. (1991), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95, 651.

Bibliographischer Anhang

Allgemeine Darstellungen

- 1) Abragam, A. (1961), *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford.
- 2) Emsley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, J. H. (1965), *High Resolution NMR Spectroscopy*, Pergamon Press, New York, London.
- 3) Becker, E. D. (1980), *High Resolution NMR*, Academic Press, New York, London.
- 4) Derome, A. (1987), *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, New York, London.
- 5) Sanders, J. K. M., Hunter, B. K. (1987), *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford.
- 6) Slichter, C. P. (1990), *Principles of Magnetic Resonance*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- 7) Ernst, R. R., Bodenhausen, G., Wokaun, A. (1987), *Principles of NMR in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford.
- 8) Freeman, R. (1988), *Handbook of NMR*, Longman Scientific, London.
- 9) Homans, S. W. (1989), *A Dictionary of Concepts in NMR*, Oxford University Press, Oxford.
- 10) Poole, C. P., Farach, H. A. (1971), *Relaxation in Magnetic Resonance*, Academic Press, New York, London.
- 11) McConnell, J. R. (1987), *The Theory of NMR Relaxation in Liquids*, Cambridge University Press, Cambridge.
- 12) Munowitz, M. (1988), *Coherence and NMR*, John Wiley and Sons, New York, London.
- 13) Goldman, M. (1988), *Quantum Description of High Resolution NMR in Liquids*, Oxford University Press, Oxford.
- 14) Harris, R. K., Mann, B. E. (Hrsg.) (1978), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York, London.
- 15) Mason, J. (Hrsg.) (1987), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, London.
- 16) Laszlo, P. (Hrsg.) (1983), *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Academic Press, London, New York.
- 17) Raghavan, P. (1989), *Table of Nuclear Moments*, Academic Press, New York, London.
- 8) Shaw, D. (1987), *Fourier Transform NMR*, Second Edition, Elsevier, New York.
- 9) Fyfe, C. A. (1983), *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, Guelph, Ontario.
- 10) Mehring, M. (1976), *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- 11) Hägele, G., Engelhardt, M., Boenigk, W. (1987), *Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren*, VCH Verlagsgesellschaft m.b.H., Weinheim.
- 12) Oki, M. (1985), *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft m.b.H., Weinheim.
- 13) Brey, W. S. (Hrsg.) (1988), *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid Phase NMR*, Academic Press, New York, London.
- 14) Martin, G. E., Zektzer, A. S. (1988), *Two Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, VCH Verlagsgesellschaft m.b.H., Weinheim.

Zeitschriften und Fortschrittsberichte

- 1) *Journal of Magnetic Resonance*, Brey, W. S. (Hrsg.) Academic Press, New York, London, 1971 ff.
- 2) *Magnetic Resonance in Chemistry*, Lewis, P. M. E. (Hrsg.), vor 1985 *Organic Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons, New York, London, 1969 ff.
- 3) *Magnetic Resonance Review*, Poole, C. P. (Hrsg.) Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1975 ff.
- 4) *Bulletin of Magnetic Resonance*, Gorenstein, D. G. (Hrsg.) Intern. Soc. Magn. Reson., 1979 ff.
- 5) *NMR in Biomedicine*, Griffiths, J. R. (Hrsg.) Heyden, London, 1987 ff.
- 6) *Magnetic Resonance in Medicine*, Andrew, R. E. (Hrsg.) Academic Press, New York, London, 1985 ff.
- 7) *Applied Magnetic Resonance*, Salikhov, K. M. (Hrsg.) Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1990 ff.
- 8) *Concepts in Magnetic Resonance*, Traficante, D. D., Lichten, R. L. (Hrsg.) NMR Concepts, Kingston 1989 ff.
- 9) *Advances in Magnetic Resonance*, Waugh, J. S. (Hrsg.) Academic Press, New York, London, 1965 ff.
- 10) *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Webb, G. A. (Hrsg.) Academic Press, New York, London, 1968 ff.
- 11) *Progress in NMR Spectroscopy*, Emsley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, L. H. (Hrsg.) Pergamon Press, New York, London, 1966 ff.
- 12) *NMR, Basis Principles and Progress*, Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Günther, H. (Hrsg.) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969 ff.
- 13) *Nuclear Magnetic Resonance, Specialist Periodical Report*, The Royal Society of Chemistry, London, 1972 ff.
- 14) *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Levy, G. C. (Hrsg.), Wiley Interscience, New York, 1974 ff.

Methodisches

- 1) Bell, R. J. (1972), *Introductory Fourier Transform*, Academic Press, New York, London.
- 2) Champaney, D. C. (1973), *Fourier Transform and their Physical Applications*, Academic Press, New York, London.
- 3) Bracewell, R. (1978), *The Fourier Transform and its Applications*, 2nd Edition, Mc Graw Hill, New York.
- 4) Farrar, T. C., Becker, E. D. (1971), *Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction and Methods*, Academic Press, New York, London.
- 5) Ziessow, D. (1973), *Online Rechner in der Chemie*, De Gruyter, Berlin.
- 6) Fukushima, E., Roeder, S. B. W. (1981), *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass.
- 7) Martin, M. L., Delpuech, J. J., Martin, G. J. (1980), *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London.

Literaturdienste und Datenbanken

- 1) *Chemical Abstracts Selects: Carbon and Heteroatom NMR*, Chemical Abstracts Service, Columbus (Ohio), 1979 ff.
- 2) *Specinfo, Datenbank mit ¹³C-, ³¹P-, ¹⁵N-, ¹⁹F- und ¹⁷O-NMR-Daten*, Chemical Concepts, Weinheim 1989 ff., zugänglich auch über STN, Karlsruhe.

Sachverzeichnis

- A**
- Ab-initio-Rechnungen 3, 36, 38, 81
 - Abhängigkeit, stereochemische 15, 23
 - Abschirmungskonstante 2
 - Anisotropieeffekt 127
 - Anregungsenergie, elektronische 17, 61
 - mittlere 105
 - Apicophilie 82, 91, 109
 - Atom, F-, anomeres 23
 - bay 36
 - Atom-Atom-Polarisierbarkeiten 36
 - Austauschprozesse 5f, 45, 103
 - Austauschspektrum, 2D-¹⁹F- 45
- B**
- Beitrag, diamagnetischer 2
 - paramagnetischer 40
 - Berry-Pseudorotation 64, 81, 89, 94
 - π -Bindungscharakter 153
 - Breitband-Entkopplung, ¹H- 1
- C**
- Charge-transfer-Komplexbildung 116
 - Chemische Verschiebungen, ¹⁹F-, Element-F-Verbindungen s. Substanzregister unter „(Element)-Fluor-Verbindungen“
 - Übersicht 2
 - Verbindungsklassen s. Substanzregister
 - cis*-Einfluß 105
 - CNDO/2-Rechnungen 38, 40
 - COSY-Experiment s. 2D-NMR-Spektroskopie
 - CRAMPS 6, 36, 124
- D**
- Derivatisierungsreagenzien 127
 - Diederwinkel-Abhängigkeit 129, 131, 134, 141, 148, 169
 - Dielektrizitätskonstante 141, 146
 - Digitalisierungsrate 1
 - Dipol-Dipol-Wechselwirkung 193
 - 2D-NMR-Spektroskopie
 - ¹⁹F, ¹⁹F-Austauschspektroskopie 45
 - ¹³C, ¹H-COSY 131, 145f
 - ¹⁹F, ¹⁹F-COSY 31f, 113, 121, 123ff
 - ¹⁹F, ¹H-COSY 148, 151
 - J-aufgelöste ¹⁹F- 122, 145
 - J-aufgelöste ¹H- 141, 145
 - ¹⁹F, ¹H-HOESY 193f
 - ¹⁹F, ¹⁸³W-COSY 188
 - Donor-Akzeptor-Komplexe 10
 - Donorkomplexe 10
 - Doppelbindungscharakter 6, 17
- Doppelbindungseinfluß** 10
- Druckabhängigkeit** 18, 193
- E**
- Effekt, induktiver 39
 - β -Effekte von C-Atomen auf δ_F 11ff, 17, 72
 - γ -Effekte von C-Atomen auf δ_F 11, 13f, 17
 - β -Effekte von F-Atomen auf δ_F 11, 13ff
 - γ -Effekte von F-Atomen auf δ_F 13f, 22
 - Effekte, konformative 26
 - Einzentren-Orbitale 177
 - Elektronegativität 3, 6, 18, 79, 138f, 163, 167
 - Enantiomerenreinheit, Bestimmung 126
 - Enantiomerenüberschuß 126
- F**
- Feldeffekt, direkter 39
 - Fermi-Kontakt-Mechanismus 177
 - Fermi-Kontakt-Term 105, 128f, 131, 163
 - Festkörper-¹⁹F-NMR-Messungen 5f, 11, 36, 124, 159
- G**
- Gruppenelektronegativität 96, 99, 184
- H**
- Häufigkeit, natürliche 1
 - HOESY-Spektrum, 2D-F,H- 131, 193, 194
 - HUMPD-Verfahren 130
 - Hyperkonjugation 58
- I**
- IGLO-Verfahren 3, 88, 98
 - INADEQUATE-Experiment, 1D-¹⁹F- 17f
 - INDO-Methode 3, 58, 131, 141, 175
 - Inkrementensysteme 11f, 14, 22, 40, 25f, 35, 51, 69, 111, 132, 141, 175
 - Ionenpaar-Bildung 155
 - IPPP-Methode 153, 177, 180
 - Isotopeneffekt 1, 4f, 36, 89
 - Isotopomere 94
- K**
- Karplus-Beziehung 129, 169
 - Karplus-Kurven 135
- Kerneigenschaften** 1
- Koaleszenz 53, 64
 - Konfiguration, absolute 127
 - Konformationsanalyse 22, 140, 169
 - Konzentrationsabhängigkeit 4f
 - Koordinationszahl 129, 181
 - Kopplungskonstante, reduzierte 128
 - Vorzeichen 128, 141, 145, 148, 153, 158, 160, 181, 184, 190, 192
 - Korrelation, lineare 6, 39
- L**
- LCAO-MO-Rechnungen 58
 - Ligandenaustausch 99
 - Linienformanalyse, vollständige 22
 - Lösungsmittelabhängigkeit 4f, 102, 116, 140 141, 184
- M**
- Mehrwege-Kopplung 159
 - MINDO/3-Rechnungen 3
- N**
- NMR-Empfindlichkeit 1
 - NMR-Spektroskopie, zweidimensionale s. 2D-NMR-Spektroskopie
 - NMR-Untersuchungen, dynamische s. Temperaturabhängigkeit
 - in vivo-¹⁹F- 119
 - in vitro-¹⁹F- 119
 - NOE-Effekt 193
- O**
- Orbital-Term 129, 163, 181
- P**
- Pentade 123
 - pH-Messung, intrazelluläre 117
 - PRMO-INDO-Methode 153
- R**
- Referenzverbindung 1
 - Relaxation, ¹⁹F- 193
 - Relaxationszeitmessungen 181, 186
 - Resonanzeffekt 39, 56
 - Ringinversion 64
 - Rotamere 75
 - Rotation, innere 22
 - Rotationsbarriere 22, 60
- S**
- SCF-MO-Rechnungen 81
 - Sesselkonformation 25

- Spektrenvereinfachung 1, 163
 Spin-Dipol-Term 129, 163, 181
 Spinsysteme 68f
 Spin-Rotationswechselwirkung 193
 Spin, Spin-Kopplungen ^{19}F , X- 128 ff
 – ^1H , ^{19}F - 130 ff
 – – über eine Bindung 130
 – – geminale 132 ff
 – – vicinale 134 ff
 – – weitreichende 148 ff
 – – through space 148 ff
 – ^9Be , ^{19}F - 153
 – ^{11}B , ^{19}F - 153 ff
 – ^{15}N , ^{19}F - s. Bd. 2
 – ^{17}O , ^{19}F - 160, s. a. Bd. 1
 – ^{19}F , ^{19}F - 162 ff
 – – geminale 163 ff
 – – vicinale 167 ff
 – – weitreichende 170, 174 f, 177, 179 f
 – – through space 177 ff
 – ^{27}Al , ^{19}F - 155
 – ^{29}Si , ^{19}F - 155 f
 – ^{31}P , ^{19}F - s. Bd. 3
 – ^{33}S , ^{19}F - 160, s. a. Bd. 1
 – ^{35}Cl , ^{19}F - 181
 – ^{45}Sc , ^{19}F - 185
 – ^{49}Ti , ^{19}F - 185
 – ^{51}V , ^{19}F - 186 f
 – ^{53}Cr , ^{19}F - 188
 – ^{59}Co , ^{19}F - 190
 – ^{61}Ni , ^{19}F - 190
 – $^{69,71}\text{Ga}$, ^{19}F - 155
 – ^{73}Ge , ^{19}F - 157
 – ^{75}As , ^{19}F - 160
 – ^{77}Se , ^{19}F - 160 ff
 – ^{79}Br , ^{19}F - 181
 – ^{93}Nb , ^{19}F - 186 f
 – ^{95}Mo , ^{19}F - 188
 – ^{99}Tc , ^{19}F - 190
 – ^{103}Rh , ^{19}F - 192
 – $^{107,109}\text{Ag}$, ^{19}F - 182 f
 – $^{111,113}\text{Cd}$, ^{19}F - 182, 184 f
 – ^{115}In , ^{19}F - 155
 – ^{119}Sn , ^{19}F - 157 ff
 – $^{121,123}\text{Sb}$, ^{19}F - 160
 – ^{125}Te , ^{19}F - 160 ff
 – ^{127}I , ^{19}F - 181
 – ^{129}Xe , ^{19}F - 102 ff, 181 f
 – ^{133}Cs , ^{19}F - 153
 – ^{181}Ta , ^{19}F - 186 f
 – ^{183}W , ^{19}F - 188 f
 – ^{195}Pt , ^{19}F - 190 ff
 – ^{199}Hg , ^{19}F - 182, 184 ff
 – $^{203,205}\text{Tl}$, ^{19}F - 155
 – ^{207}Pb , ^{19}F - 159
 – ^{209}Bi , ^{19}F - 160
 – ^{235}U , ^{19}F - 185 f
 – Halogen, ^{19}F - 162 ff
 Standard, externer 2
 – innerer 1
 – sekundärer 2
 Substituenteneffekte, Additivität der 8, 35, 40, 53, 68, 82, 85, 95, 105, 109, 111, 132
 Substituenteneffekt, inverser 40
 Substituentenkonstanten 175
 – paarweise 8, 64, 153, 157
 Substituentenparameter, Hammett-sche 38
 Suszeptibilitätskorrektur 2
 Swain-Lupton-Konstanten 53
- T**
 Taktizität 121
 T1-Messungen 181, 186
 Temperaturabhängigkeit 16, 18, 22, 31, 53, 91, 102, 108, 116, 139 f, 169, 193
- Tetraede 121
 Through-space-Mechanismus 129, 131, 163
 Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Messungen 31, 75, 82, 89, 139, 168
 Torsionswinkel 135
 Torsionswinkelabhängigkeit 72 s. a. Diederwinkel-Abhängigkeit
 trans-Effekt 116, 130, 160, 187
 – -Einfluß 105, 111, 190
 Turnstile-Mechanismus 64
- V**
 Van-der-Waals-Wechselwirkung 18, 44, 70
 Verknüpfung, Kopf-Schwanz- 121
 Verschiebungen, ^{19}F -chemische, Element-F-Verbindungen s. Substanzregister unter „(Element-) Fluor-Verbindungen“
 – Übersicht 2
 – Verbindungsklassen s. Substanzregister
 Verschiebungsbereich, ^{19}F - 2 ff
 Verschiebungsskala, absolute 2
 Verschiebungsterm, paramagnetischer 2, 105
- W**
 WAHUA-Pulsfolge 6
 Wasserstoff-Brücken 4
- Z**
 zweidimensionale NMR-Spektroskopie s. 2D-NMR-Spektroskopie

Substanzregister

A

1-Acetyl-8-fluor-2-naphthol 44
 1-Acetyl-8-fluornaphthalin 152
 Acetylfluorid 62, 140, 160
 Acetylhypofluorid 87
 Acrylsäurefluorid 140
 Alkalimetallfluoride 4f
 Alkylschwefelpentafluoride 92f
 Allyl-Anionen, fluorierte 60
 Aluminium-Fluor-Verbindungen 11, 155
 Aluminiumtrifluorid s. Trifluoraluminium
 Ameisensäurefluorid 62
 4-Amino-2,6-difluorpyrimidin 54
 1-Amino-2-fluorcylohexan 19
 2-Amino-4,5-difluorbenzoesäure 40
 2-Aminotrifluorpyrazin 54
 4-Aminotrifluorpyridazin 54
 Antimon-Fluor-Verbindungen 85, 160
 Antimonpentafluorid 85
 Antimontrifluorid 85
 Arsen-Fluor-Verbindungen 85, 160
 Arsenpentafluorid 85
 Arsentetrakis(pentafluortellurat) 98
 Arsentrifluorid 85f
 Azaaromaten, fluorierte 45 ff, 146 f, 175 f
 Azidopentafluorwolframat-Anion 113

B

Benzotrifluorid s. α,α,α -Trifluorolol
 Benzoylfluoride 40, 61
 (Benzoyloxymethyl)trifluorsilan 67
 Benzylfluorid 12
 Benzylfluoride, 4-substituierte 40
 Beryllium-Fluor-Verbindungen 6, 153
 Berylliumfluorid 6, 153
 Bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonylfluoride 40
 (α,α' -Bipyridyl)tetrafluorsilan 67
 2,6-Bis(chlormethyl)-1,3,4,5-tetrafluorbenzol 42
 Bis(difluoramino)difluormethan 76
 Bis(difluormethyl)dimethylgerman 19
 Bis(dimethylamino)fluorboran 7
 Bis(dimethylamino)fluorphosphan-Boran-Komplex 79
 Bis(dimethylamino)trifluorphosphoran 83
 2,4-Bis(dimethylamino)trifluorpyridin 53
cis-Bis(diphenyl-l-sulfanylidene)wolframtetrafluorid 113

Bis(fluoroxo)difluormethan 19
 Bis(*N*-fluorimino)anthrachinon 73
 Bis(pentafluorphenyl)- α -fluorcarbenium-Ion 57
 Bis(pentafluorphenyl)cadmium 185
 Bis(pentafluorphenyl)iodfluorid 98
 Bis(pentafluorphenyl)quecksilber 186
 Bis(pentafluorphenyl)selendifluorid 94
 Bis(pentafluorphenyl)tellurdifluorid 94
 Bis(pentafluorphenyl)tellurid 161
 Bis(pentafluorschwefel)peroxid 93
 Bis(perfluorallyl)cadmium 185
 Bis(perfluorethyl)schwefeltetrafluorid 93
 Bis(perfluorethyl)tellurdifluorid 96
 Bis(perfluorethyl)tellurtetrafluorid 97
 2,4-Bis(perfluorisopropyl)pentafluorchinolin 55
 Bis(perfluorisopropyl)schwefeldifluorid 90
 Bis(perfluorvinyl)quecksilber 186
 Bis(trifluormethyl)amin 19
 Bis(trifluormethyl)cadmium 184 f
 Bis(trifluormethyl)ether 19
 Bis(trifluormethyl)fluorphosphan 77
 Bis(trifluormethyl)fluortellur-Kation 98
 Bis(trifluormethyl)nitrosamin 19
 Bis(trifluormethyl)phosphan 19, 22
 Bis(trifluormethyl)quecksilber 19
 Bis(trifluormethyl)schwefeldifluorid 90
 Bis(trifluormethyl)selendifluorid 94, 160 f
 Bis(trifluormethyl)selenid 161
 Bis(trifluormethyl)sulfid 19
 Bis(trifluormethyl)tellurdifluorid 94, 160 f
 Bis(trifluormethyl)trifluortellur-Anion 98
 Bis(trifluorsilyl)difluormethan 65
 Bis(trifluorvinyl)dimethylgerman 34
 Bismut-Fluorverbindungen 85
 Blei-Fluormethyl-Verbindungen 159
 Bor-Fluor-Verbindungen 6 ff, 153 ff
 Bortrifluorid s. Trifluorboran
 2-Brom-1,1,1-trifluorethan 28
 3-Brom-1,1,2,2,3-pentafluorpropan 27
 1-Brom-1,1-difluorethan 28
 5-Brom-1,2,3,4,8-pentafluornaphthalin 145
 1-Brom-1,2-difluorethan 28
 Z-2-Brom-1-fluor-1-propen 34
 1-Brom-1-fluorpropan 28
 1-Brom-2-chlor-1,1,2-trifluorethan 28

1-Brom-2-fluorcylohexan 19
 2-Brom-hexafluorchinolin 55
 Bromchlorfluorboran 7f
cis/trans-Bromchlortetrafluorstannat-Dianion 70
 Bromdifluorboran 3
 Bromdioxidfluorid 101
 Bromessigsäurefluorid 62
 Bromfluoride 99, 166, 181
 Bromfluorplatinat-Dianionen 116
 2-Bromheptafluorpropan 18
 Bromhexafluorid-Anion 99
 Bromhexafluorid-Kation 99 f, 128, 181
 Bromoxiddifluorid-Kation 101
 Bromoxiddifluorid-Anion 101
 Bromoxiddifluorid 101
 Brompentafluorocyclopropan 168
 Brompentafluorethan 22
 Brompentafluorid 99, 166
 Brompentafluorniobat-Anion 110
 Brompentafluortantalat-Anion 110
 Bromtetrafluorid-Anion 99
 Bromtetrafluorid-Kation 99
 2-Bromtetrafluorpyridin 50
 4-Bromtetrafluorpyridin 50
 Bromtrifluorethylen 172
 Bromtrifluorgerman 68
 Bromtrifluorid 99
 Bromtrifluormethan 18
N-tert-Butyl-*N*-fluorformamid 72
 Butyldifluorboran-Pyridin-Addukt 9

C

Cadmium-Perfluoralkyl-Verbindungen 185
 Caesiumfluorid 5
 Calciumfluorid 6
N-Carbamoyl- α -fluor- β -alanin 118
 Carbonsäurefluoride 61 f, 140
 Carbonylbis(triphenylphosphan)iridiumfluorid 114
 Carbonylbis(triphenylphosphan)rhodiumfluorid 114
 Carbonylchloridfluorid 62
 Carbonyldifluorid 61
 Carbonylfluoride 61 f
N-Carboxy- α -fluor- β -alanin 118
 2-Chlor-1,1,1,2-tetrafluorethan 27, 167
 3-Chlor-1,1,1,3-tetrafluorpropan 28
 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan 22, 26 f
 1-Chlor-1,1,2,2-tetrafluorethan 27
 1-Chlor-1,1,2-trifluorethan 27
 1-Chlor-1,1-difluorethan 27
 2-Chlor-1,1-difluorethylen 33, 163
 1-Chlor-1,2,2-trifluorethan 27
E/Z-1-Chlor-1,2-difluor-2-(pentafluorphenyl)ethylen 34

- Z-1-Chlor-1,2-difluor-2-iodethylen 172
 1-Chlor-1,2-difluorethan 27
E/Z-1-Chlor-1,2-difluorethylen 33, 35, 133, 171
 1-Chlor-1-deutero-2,2-difluorethylen 36
 2-Chlor-1-fluordisulfan-1,1-difluorid 89 f
 1-Chlor-1-fluorethan 27
 1-Chlor-1-fluorethylen 33, 35, 133
 3-Chlor-2,4,5-trifluor-6-hydroxypyridin 51
 Z-1-Chlor-2-deutero-1,2-difluorethylen 36
E/Z-1-Chlor-2-fluorethylen 33, 133
 2-Chlor-3-fluorpyridin 47
 3-Chlor-4,5,6-trifluor-2-hydroxypyridin 51
 2-Chlor-5-fluorpyridin 47
 2-Chlor-6-fluorpyridin 47
N-Chlor-*N*-fluoramidoschwefel-pentafluorid 93
 2-Chlor- $\alpha,\alpha,\alpha,4$ -tetrafluortoluol 40
 6-Chlordifluor-1,2,4-triazin 54
 Chlordifluorid-Kation 99
 Chlordifluormethan 132
 (Chlordifluormethyl)sulfonylfluorid 89
 Chlordifluorphosphan 77
 Chlordifluorschwefel-Kation 92
 Chlordioxiddifluorid-Kation 101
 Chlordioxidfluorid 101
 Chlordioxidtrifluorid 101
 Chloressigsäurefluorid 62, 140
 Chlorfluor(trifluormethyl)amin 74
 Chlorfluorcylobutane 2, 28, 137, 168 f
 Chlorfluorcylobutene 168
 Chlorfluorcylohexane 28
 Chlorfluorcylopropane 27 f
 Chlorfluordisulfan 89
 Chlorfluorethane 26 f, 139, 167
 Chlorfluorethylene 33, 133, 171
 Chlorfluorid 2, 98 f, 181, 193
 Chlorfluoride 99, 166, 181
 Chlorfluormethan 18
 Chlorfluornorbornene 134, 137
 Chlorfluorplatinat-Dianionen 115 f
 Chlorfluorpyridine 47, 50, 52 f
 2-Chlorpentafluor-1-propen 163
 1-Chlorheptafluorpropan 167
 2-Chlorheptafluorpropan 18
 Chlorhexafluorid-Anion 99
 Chlorhexafluorid-Kation 99 f, 128, 181
 1-Chlorhexafluorisochinolin 55
 Chloroxiddifluorid-Kation 101
 Chloroxidtrifluorid 100 f, 166, 181
 Chlorpentafluorarsenat-Anion 86
 5-Chlorpentafluorchinoxalin 55
 Chlorpentafluorcyclopropan 168
 Chlorpentafluorethan 27, 167
 Chlorpentafluorid 98, 166, 181
 Chlorpentafluorniobat-Anion 110, 166
 Chlorpentafluorphosphat-Anion 84
- Chlorpentafluorplatinat-Dianion 115, 166, 190
 Chlorpentafluorstannat-Dianion 71
 Chlorpentafluortantalat-Anion 110, 166
 Chlortetrafluorid-Anion 99
 Chlortetrafluorid-Kation 99, 166
 Chlortetrafluorophosphoran 83
 2-Chlortetrafluorpyridin 50
 3-Chlortetrafluorpyridin 50
 Chlortrifluorallen 34
 Chlortrifluorborat-Anion 9
 Chlortrifluordiboran 6
 Chlortrifluorethylen 33, 172
 Chlortrifluorgerman 68
 Chlortrifluorid 99, 166, 181
 Chlortrifluormethan 18, 68
 4-Chlortrifluorpyridazin 54
 Chlortrifluorsilan 68
 Chlortrioxidfluorid 101, 181
 Chrom-Fluor-Verbindungen 111 f, 188
 Chromdioxidchloridfluorid 112
 Chromdioxiddifluorid 112
 Chromoxidtetrafluorid 111
 2-Cyano-2-fluor-2-phenylessigsäure 126
 Cyanogenfluorid 61
 Cyanopentafluorophosphat-Anion 84
 α -Cyclodextrin 127
 Cyclopropancarbonsäurefluorid 62, 140
 Cyclopropyldifluorboran 7
 Cyclopropyldifluorboran-Dimethylphosphan-Addukt 9
- D**
 DAST s. (Diethylamino)schwefeltrifluorid
 Decafluorbicyclo[2.2.2]octan 17
 2-Deoxy-2,2-difluor- α -arabino-hexopyranose 24
 2-Deoxy-2-fluor-D-galactose 119
 2-Deoxy-2-fluor-D-galactose-1-phosphat 119
 2-Deoxy-2-fluor- α -D-glucopyranose 23
 4-Deoxy-4-fluor- α -D-glucopyranose 24
 6-Deoxy-6-fluor- α -D-glucopyranose 24
 Desfluran 132, 140
 Deuteriumbifluorid-Anion 5
 1-Deutero-1-fluorethan 36
 2-Deutero-1-fluorethan 36
 2-Deuterofluorbenzol 36
 3-Deuterofluorbenzol 36
 4-Deuterofluorbenzol 36
 Deuterofluorwasserstoff 4
 Deuterotrifluorethylen 36
 Deuterotrifluorsilan 157
 1,4-Di-*H*-octafluornorbornen 33
 Diazidotetrafluorphosphat-Anion 84
 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluorethan 2
 4,6-Dibrom-3,5-difluorhydroxypyridin 53
- 1,2-Dibromchlortrifluorethan 168
 Dibromdifluorborat-Anion 6
E/Z-Dibromdifluorethylen 34
 Dibromfluorboran 3
 Dibromfluorboran-Trimethylamin-Addukt 6
 Dibromfluorphosphan 77
 2,8-Dibrompentafluorchinolin 55
 Dicarbonylcyclopentadienyl(trifluorvinyl)eisen 34
 2,3-Dichlor-1,1,1,2,3,3-hexafluorpropan 28
 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan 27, 167
 1,2-Dichlor-1,1-difluorethan 27
 1,1-Dichlor-1,2,2-trifluorethan 27, 164
 1,1-Dichlor-1,2-difluorethan 27, 164
 1,2-Dichlor-1,2-difluorethan 27
E-1,2-Dichlor-1,2-difluorethylen 33, 35, 172
 Z-1,2-Dichlor-1,2-fluorethylen 33, 172
E/Z-1,2-Dichlor-1,3,3,3-tetrafluor-1-propen 34
 1,1-Dichlor-1-fluorethan 27
 1,2-Dichlor-1-fluorethan 27
 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan 27
 1,1-Dichlor-2,2-difluorethan 27
 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen 33
 1,1-Dichlor-2-fluorethan 26 f
 1,1-Dichlor-2-fluorethylen 33
 3,5-Dichlor-4,6-difluor-2-hydroxypyridin 51
 Dichlordifluorborat-Anion 9
 Dichlorfluormethan 2, 18, 132, 181
 Dichlorfluorphosphan 77
 Z, Z-1,6-Dichlorhexafluor-1,3,5-hexatrien 34
cis/trans-1,2-Dichlorhexafluorcylobutan 28
 Z, Z-1,4-Dichlortetrafluor-1,3-butadien 34
E, Z-1,4-Dichlortetrafluor-1,3-butadien 34
cis/trans-1,2-Dichlortetrafluorcy-clopropan 28
 1,1-Dichlortetrafluorethan 22, 27, 167 f
 1,2-Dichlortetrafluorethan 27
cis/trans-Dichlortetrafluorplatinat-Dianion 115
 Dichlortrifluorophosphoran 82, 165
 Dichlortrifluorpyridine 52
 (Diethylamino)schwefeltrifluorid 90
 (Diethylamino)tellurpentafluorid 160, 162, 166
 (Diethylamino)tetrafluorphosphan 165
 Diethylfluoraluminium 11
 Dichthylfluorboran-Trimethylamin-Addukt 9
 Diethylselendifluorid 95
 Difluor(cyclohexyl)amin 142
 Difluor(ethyl)amin 76
 Difluor(diethylamino)phosphan-Boran-Komplex 79

- Difluor(methyl)boran 7f
 Difluor(methyl)phosphan 77
 α, α -Difluor(phenyl)carbenium-Ion 57
 Difluor(trifluormethyl)amin 76
 Difluor(trifluormethyl)phosphan 19
 Difluor(trifluorsilyl)boran 7
N, N-Difluor(trifluorothioessigsäure)amid 76
 Difluor(trimethyl)phosphoran 83
 Difluor(triphenyl)phosphoran 83
 Difluor(triphenyl)tellur-Kation 98
 Difluor(triphenyl)tellsäure 97, 162
 Difluor(triphenylmethyl)amin 76
 Difluor(vinyl)boran 7ff
 1,1-Difluor-1,2-octadien 30
 4,5-Difluor-1,8-dimethylphenanthren 178
 1,1-Difluor-2-methylencyclopropan 16
 2,2-Difluor-1-methylnorbornan 17
 1,1-Difluor-1-nonen 29
 1,1-Difluor-1-propen 29
 1,1-Difluor-2,2-dimethylpropan 12
 1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl-5-phosphinin 79
 1,1-Difluor-2-iodethylen 133, 163
 1,1-Difluor-2-methylpropan 12
 1,1-Difluor-2-octanon 19
 1,1-Difluor-2-phenylcyclopropan 16
 1,1-Difluor-2-phenylindan 16
 1,1-Difluor-3-methyl-1,2-butadien 30
endo-exo-2,2-Difluor-3-methylnorbornan 17
 2,2-Difluor-4-methylpentan 12
 2,4-Difluor-5,6-bis(perfluorisopropyl)pyrimidin 53
 2,7-Difluor-9-fluorenon 179
 2,2-Difluor-*myo*-inisinol-1,4,5-triphosphat 25
 Difluoracetonitril 19
 2,2-Difluoradamantan 16
 1,1-Difluorallen 30, 149
N-Difluoramidosulfonylfluorid 91
 Difluoramin s. Stickstoffdifluorid
 Difluoramine 72, 76, 165
 Difluoraminoxid-Kation 77
 Difluorammonium-Kation 77, 132
 2,2-Difluorazaethylen 61, 142, 163
 1,2-Difluorbenzol 37, 39, 144, 146, 174
 1,3-Difluorbenzol 37, 39, 144, 174
 1,4-Difluorbenzol 37, 39, 144, 174
 1,1-Difluorbenzomethylencyclohexan 29
 2,3-Difluorbenzotetrahydrofuran 20
 Difluorbenzol[*c*]phenanthrene 178
 7,7-Difluorbicyclo[6.1.0]octan 16
 Difluorbis(chlordifluormethyl)borat-Anion 10
 Difluorbis(pentafluorphenyl)borat-Anion 9
 Difluorbis(trifluormethyl)borat-Anion 10
 Difluorbis(trifluorschwefel)methan 19
 Difluorbis(trimethylamin)borat-Kation 11
 Difluorboran 7ff, 132, 153f
 1-(Difluorboryl)pentaboran(9) 7
 2,2-Difluorbutan 12, 139
 2,3-Difluorbutan 169
N, N-Difluorcarbamidsäure-ethylester 76
 4,5-Difluorchinolin 53
 5,8-Difluorchinolin 46
N, N-Difluorchlorameisensäureamid 76
 1,1-Difluorcycloheptan 138
 1,1-Difluorcyclohexan 16, 18, 138f, 164
 1,1-Difluorcyclooctan 16
 1,1-Difluorcyclopentan 138
 Difluorcyclopropenon 35, 170
 Difluorcyclopropenyl-Kation 58f
 4,4'-Difluordiazobenzol 179
 Difluordihydridotetrakis(trimethylphosphan)wolfram 113
E/Z-Difluordiimin 73, 170
 1,1-Difluordimethylether 19, 132
 4,4'-Difluordiphenyl 179
 4,4'-Difluordiphenyl- α -fluorcarbenium-Ion 57
 Difluordisulfan 88f
 1,2-Difluordisulfan-1,1-difluorid 88f, 165
N, N-Difluoreessigsäureamid 76
 1,1-Difluorethan 11f, 14, 27, 132, 139
 1,2-Difluorethan 14, 27, 140, 169
 Difluorethin 61, 170
E/Z-1,2-Difluorethylen 29, 133, 171
 1,1-Difluorethylen 29, 61, 133, 141, 163, 171
 2,7-Difluorfluoren 179
N, N-Difluorfluorsulfonsäureamid 76
 Difluorfumarsäuredimethylester 34
 2,3-Difluoruran 49, 147
 1,2-Difluorinden 33
 2,3-Difluorindol 20
 1,8-Difluorisochinolin 53
 Difluormaleinsäuredimethylester 34
 Difluormethan 11, 18, 132
 4,5-Difluormethoxy-2*H*-pyridazin-3-on 54
 4,6-Difluormethoxy-2*H*-pyridazin-3-on 54
 (Difluormethyl)cyclohexan 12
 (Difluormethyl)phenylsulfid 19
 (Difluormethyl)triphenylphosphoniumbromid 19
N, N-Difluormethylamin 142
 (Difluormethylen)cyclobutan 29
 (Difluormethylen)amin 61, 142, 163
 (Difluormethylen)cyclopropan 29
 (Difluormethylen)phosphan 61, 142, 163
 Difluormethylen(trifluormethyl)phosphan 62, 163
 α -(Difluormethyl)ornithin 119f
 1,5-Difluornaphthalin 37
 1,7-Difluornaphthalin 37
 1,8-Difluornaphthalin 37
 2,6-Difluornaphthalin 37
 2,7-Difluornaphthalin 179
 1,8-Difluornaphthaline 178
 2,2-Difluornorbornan 17
 1,1-Difluoro-2-(4-substituierte-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)ethylene 40
cis/trans-1,2-Difluoroxiran 19
 1,1-Difluorpentan 12
 2,2-Difluorpentan 13
 3,3-Difluorpentan 12
 Difluorphenylboran 7
 2,2-Difluorphosphaethylen 61, 142, 163
 Difluorphosphan 132
 Difluorphosphonium-Ion 80
 Difluorphosphoran 83
 Difluorphosphorigsäuremethylester 78
 Difluorphosphorsäuremethylester 78
 1,1-Difluorpropan 12
 1,3-Difluorpropan 139
 2,2-Difluorpropan 12, 139
 2,2-Difluorpropionitril 19
 2,2-Difluorputrescin 119f
 Difluorpyranosen s. Fluorsaccharide
 2,6-Difluorpyridin 46, 147
 Difluorpyridine, trisubstituierte 53
 2,5-Difluorpyrimidin 47
 Difluorsaccharide s. Fluorsaccharide
 Difluorsilan 65
 6,6-Difluorspermidin 120
 7,7-Difluorspermidin 120
 6,6-Difluorspermin 120
 1,1-Difluorspirobicyclo[5.2]octan 16
cis/trans-Difluorstilben 29
 β, β -Difluorstyrole, 4-substituierte 40
 1,1-Difluortetramethyldisilan 65
 Difluortetraphenylphosphat-Anion 84
 Difluorothioessigsäurefluorid 63
 2,5-Difluorthiophen 49
exo-3,3-Difluortricyclo[3.3.1.0^{2,4}]oct-6-en 16
N, N-Difluortrifluoreessigsäureamid 76
 3,5-Difluortrimethoxyppyrindin 53
 Difluortrisulfan 89
 1,3-Difluortrisulfan-1,1-difluorid 89
 Dikryptontrifluorid-Kation 102
 1,3-Dimethoxyoctafluorpyren 44
 Dimethoxywolframtetrafluorid 112, 189
N, N'-Dimethyl-1,2-bis[*m*-(trifluormethyl)phenyl]-1,2-ethandiamin 127
 ((Dimethylamino)methyl)phenyl)tetrafluorsilicat-Anion 67
 (Dimethylamino)tetrafluorphosphoran 148
S-(Dimethylamino)thiazylidfluorid 91
 Dimethylschwefeldifluorid 90
 Dimethylselendifluorid 94f, 161
 Dimethyltelluridfluorid 94
 2,4-Dinitrofluorbenzol s. 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol
 Dioxalatodifluorstannat-Dianion 71
 (Diphenyl-1-sulfanylid)wolfram-pentafluorid 113
 Diphenylarsentrifluorid 86

Diphenyloxytrifluorphosphoran 82
 Diphenylschwefeloxiddifluorid 92
 Diphenylselenidfluorid 94 f, 161
 Diphenyltelluridfluorid 94
 Diphenyltellurtetrafluorid 97
 Diphenyltrifluorphosphoran 83
 Dipropylselenidfluorid 95
 Disauerstoffdifluorid 2, 87, 160
 Dischwefel-1,1-difluorid 88 f
 Dischwefel-1,2-difluorid 88 f
 Dischwefeldecafluorid 88, 165
E/Z-Distickstofffluorid-Kation 77
 Distickstofftrifluorid-Kation 75, 165
 Ditellurdioxidoctafluorid 97, 162
 Dixenontrifluorid-Kation 102, 166

E

Enfluran 118, 132, 140
 Erdalkalimetallfluoride 6
 Essigsäurefluorid 62, 160
 Ethyl(trifluormethyl)selenid 19
 2-Ethyl-1-fluorbutan 12
 3-Ethyl-3-fluorpentan 12
N-Ethyl-8-fluorchinolinium-Kation 46
N-Ethyl-*N*-fluorfluorformamid 74
 Ethyldifluorboran 7 f
 Ethyldifluorboran-Trimethylamin-Addukt 9

F

Fluocinonid 151
 Fluor(dimethyl)amin 72, 74
 Fluor(methyl)disilane 65
 Fluor(methyl)silane 65
 α -Fluor(phenyl)carbenium-Ion 57
 Fluor(phenyl)disilane 65
 Fluor(phenyl)silane 65
 Fluor(thiocyanato)titanate 106
 Fluor(trifluormethyl)amin 74, 132, 142, 170
 Fluor, elementares 2 f, 163
 4-Fluor-1,2,3,5,6-pentamethyl-1-benzonium-Ion 58 f
 Fluor-1,2,4-triazine, substituierte 54
 2-Fluor-1,3-butadien 30, 143
 Fluor-1,3-butadiene 30, 34, 143
 Fluor-1,4-dioxane 22
 Fluor-1,4-dithiane 22
 4-Fluor-1,5,8-trimethylphenanthren 152
 1-Fluor-1-(difluormethyl)cyclopropan 132
N-Fluor-2-azepanon 72
 4-Fluor-1-benzonium-Ion 58 f
 3-Fluor-1-buten 12
 2-Fluor-1-buten-3-on 34
 1-Fluor-1-cycloalkene 143
 1-Fluor-1-cyclohexen 143
 1-Fluor-1-cyclohexylcarbenium-Ion 57
 1-Fluor-1-cycloocten 31
 1-Fluor-1-cyclopentylcarbenium-Ion 57
 2-Fluor-1-methylimidazol 49, 147

1-Fluor-1-phenylethan 12
 1-Fluor-1-phenylpropan 12
 3-Fluor-1-propen 12 f
 2-Fluor-1-propen 29
E/Z-1-Fluor-1-propen 29, 133
 3-Fluor-1-propin 12 f
N-Fluor-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 72
 2-Fluor-2,3-dimethylbutan 13
 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol 141
N-Fluor-2,6-dimethylpiperidin 72
 2-Fluor-2-adamantylcarbenium-Ion 57
N-Fluor-2-azabicyclo[2.2.2]octan-3-on 72
 2-Fluor-2-benzylcarbenium-Ion 57
 2-Fluor-2-butylcarbenium-Ion 57
 8-Fluor-2-hydroxy-1-naphthaldehyd 44
 1-Fluor-2-iodcyclohexan 19
cis-2-Fluor-2-methylpropan 12
 2-Fluor-2-phenylethylsäure 127
 1-Fluor-2-phenylethan 12, 13
 2-Fluor-2-phenylethylamin 127
 2-Fluor-2-phenylpropan 12
N-Fluor-2-piperidinon 72
 2-Fluor-2-propylcarbenium-Ion 56 f, 140
N-Fluor-2-pyridon 75
N-Fluor-2-pyrrolidon 72
 1-Fluor-3,3-bis(trifluormethyl)allen 30
 1-Fluor-3,3-dimethylbutan 12
 3-Fluor-3,3-dimethyl-1-propin 12
 1-Fluor-3-hydroxyadamantan 22
 3-Fluor-3-methylpentan 12 f
 1-Fluor-3-nitroadamantan 22
exo-2-Fluor-3-norbornanon 22
 3-Fluor-3-pentylcarbenium-Ion 57
 1-Fluor-3-trimethylstannyladamantan 22
 1-Fluor-4-hydroxybicyclo[2.2.2]octan 22
 1-Fluor-4-hydroxynorbornan 22
 1-Fluor-4-methyl-1,4-ethano-1,2,3,4-tetrahydronaphthaline 40
 1-Fluor-4-methylbenzobicyclo[2.2.2]octene 40
 1-Fluor-4-nitrobicyclo[2.2.2]octan 22
 1-Fluor-4-nitronorbornan 22
 1-Fluor-4-phenylbicyclo[2.2.2]octane 40
 1-Fluor-4-trimethylstannylbicyclo[2.2.2]octan 22
 1-Fluor-4-trimethylstannylnorbornan 22
 5-Fluor-5,6-dihydrouracil 118
 4-Fluor-5-methylfluoren 152
 2-Fluor-5-methylthiophen 56
 3-Fluor-5-phenylbenzodiazepinon 25
 2-Fluor-6-methylpyridin 149
N-Fluor-7-azabicyclo[4.2.1]nonan-8-on 72
 1-Fluor-8-methylnaphthalin 44
 1-Fluor-8-tert-butyl-naphthalin 44
 1-Fluor-8-trimethylsilylnaphthalin 44
 2-Fluor-*myo*-inisol-1,4,5-triphosphat 25

Fluorchlor(difluormethyl)amin 74
N-Fluor-*N*-methyl(trifluormethyl)sulfonsäureamid 75
N-Fluor-*N*-methyl-p-toluolsulfonsäureamid 75
N-Fluor-*N*-methylacetaniminium-Kation 77
N-Fluor-*N*-methylcarbamidsäure-ethylester 74
N-Fluor-*N*-methylstearinsäureamid 72
N-Fluor-*N*-tert-butyl-p-toluolsulfonsäureamid 75
 α -Fluor- β -alanin 118
 Fluoracacenaphthene 134
 2-Fluoracetat 118
 Fluoraceton 148
N-Fluoracetanimin 73
 2-Fluoracetophenon 39, 152
 2-Fluoracrolein 140
 2-Fluoracrylnitril 34
 1-Fluoradamantan 15 f, 193
 1-Fluoradamantane, 4-substituierte 40
 Fluoralkane, cyclische 15 ff, 19 f, 22 ff, 136, 164
 Fluoralkane, offenkettige 11 f, 132, 139
 Fluoralkane, substituierte 18 ff, 28 f, 132, 139, 167 ff
 Fluoralkene 29 ff, 132 ff, 141, 169, 171 ff
 Fluorallen 30, 149
 Fluorallene 30 f, 34, 149
 Fluorallyl-Kationen 58 f
N-Fluoramid 72 f, 135 f
 Fluoramin s. Stickstoffmonofluorid
 Fluoramine 72, 74, 132, 165
 Fluorammonium-Kation 75, 77, 132
 2-Fluoranilin 39, 141, 145
 4-Fluoranilin 39
 Fluorantimonat-Anionen 87
 Fluorarenium-Ionen 58 f
 Fluoraromaten, polycyclische 37 f, 145, 149, 152, 177 f, 180
 Fluorarsenat-Anionen 86
 Fluorazabenzole 47 f, 146 f, 175 f
 Fluorazaethin 61
 Fluorazaethylene 61 f, 72, 163, 170
 Fluorazanaphthaline 46 f, 53, 55, 147, 177, 180
 Fluoraziridine (*N*-Fluorverbindung) 74
 Fluorazole 47 ff, 147, 176
 4-Fluorbenzaldehyd 39
 Fluorbenzenium-Ionen 58, 59
 3-Fluorbenzofuran 49
 Fluorbenzol 2, 31, 36 f, 39, 141, 144, 146
 Fluorbenzole 36 ff, 39 f, 141, 144, 170, 174 f
 Fluorbenzole, 3-CH₂X-substituierte 40
 Fluorbenzole, 4-CH₂X-substituierte 40
 4-Fluorbenzonitril 39
 2-Fluorbenzothiazol 49

- 1-Fluorbenzothiophen 49
 10-Fluorbenzo[a]pyren 152
 7-Fluorbenzo[b]fluoranthren 152
 1-Fluorbenzo[c]phenanthren 37, 152
 Fluorbenzo[c]phenanthrene 37
 1-Fluorbicyclo[1.1.1]pentan 15
 1-Fluorbicyclo[1.1.1]pentane, 3-substituierte 40
exolendo-1-Fluorbicyclo[2.1.1]hexan 15
 1-Fluorbicyclo[2.2.1]heptan 15
 1-Fluorbicyclo[2.2.1]heptane, 4-substituierte 40
 1-Fluorbicyclo[2.2.2]octan 15
 1-Fluorbicyclo[2.2.2]octane, 4-substituierte 40
 4-Fluorbicyclo[2.2.2]octyl-1-trimethylplumban 159
 4-Fluorbicyclo[2.2.2]octyl-1-trimethylstannan 159
 6-Fluorbicyclo[3.1.0]hexan 15
 1-Fluorbicyclo[3.1.1]heptan 15
 6-Fluorbiotinmethylester 25
 μ -Fluorbis(oxotetrafluormolybdat)-Anion 188
 μ -Fluorbis(oxotetrafluorwolframat)-Anion 111, 188 f
 μ -Fluorbis(pentafluorantimonat)-Anion 164
 μ -Fluorbis(pentafluorarsenat)-Anion 86, 164
 μ -Fluorbis(pentafluorniobat)-Anion 109, 164
 Fluorbis(pentafluorphenyl)carbenium-Ion 57
 μ -Fluorbis(pentafluorstannat)-Anion 164
 μ -Fluorbis(pentafluortantalat)-Anion 109 f, 164
 μ -Fluorbis(pentafluortitanat)-Anion 108
 μ -Fluorbis(perfluoranilidotetrafluorwolframat)-Anion 113
 Fluorbis(perfluorethyl)amin 74
 Fluorbis(trifluormethyl)amin 74
 Fluorbis(trifluormethyl)phosphan 22
 μ -Fluorbis[pentafluorantimonat]-Anion 86
 Fluorboran-Addukte 9ff
 Fluorboran-Amin-Addukte 9ff, 152 f
 Fluorborane 6f, 154
 Fluorborat-Anionen 8ff, 154 f
 1-Fluorbutan 12, 139
 2-Fluorbutan 12
 Fluorcarbamidsäuremethylester 74
 Fluorcarbanionen 58, 60
 Fluorcarbenium-Ionen 56f, 140
 Fluorcarborane 154
 2-Fluorchinolin 46
 Fluorchinoline 46, 55, 180
 Fluorchinoxaline 47, 55
N-Fluorchinuclidinium-Kation 77
 6-Fluorchrysen 37
 2-Fluorcitrat 118
 Fluorcorticosteroide 26, 135, 150
cis/trans-2-Fluorcrotonsäureethylester 149
 Fluorcyanid 61
 Fluorcylobutan 15
 Fluorcyclododecan 15
 Fluorcyloheptan 15
 2-Fluorcyloheptanon 22
 Fluorcylohexan 15f, 19, 134, 140
 2-Fluorcylohexanon 22
 Fluorcyloctan 15f
 1-Fluorcylocten 31
 Fluorcylopentan 15
 Fluorcylophane 42
 Fluorcylopropan 15, 136
 Fluorcylopropane 15, 17, 27, 28, 132, 135 f, 164, 168
 Fluorcylopropenyl-Kationen 58 f
 5-Fluorcytosin 35
 Fluordiazanaphthaline 47
 10-Fluordibenzo[c,g]phenanthren 152
 Fluordimethylboran 154
 Fluordimethylphosphan 77
 α -Fluordiphenylcarbenium-Ion 57
 Fluordiphenylmethan 12
 Fluordiphenylsilan 132
 Fluordisilane 65, 156
 Fluordistickstoff-Kation 77
 Fluoressigsäurefluorid 62
 Fluorethan 11 f, 14, 139
 Fluorethane 11 f, 14, 132, 138 f, 167
 Fluorethen s. Fluorethylen
 Fluorethin 61, 141
 Fluorethine 61, 141, 170, 177
 Fluorethylen 29, 31, 132
 Fluorethylene 29, 31, 132 f, 141, 171 ff
 Fluorfurane 49, 147, 176
 Fluorgermanat-Dianionen 68f
 Fluorhalogenborane 6ff
 Fluorhalogengermane 68
 Fluorhalogensilane 64f, 156
 Fluorhydroxoplatinat-Dianionen 115 f
 Fluorhydroxysteroide 135
 Fluorid-Anion 3ff
 4-Fluorimidazol 49
 Fluorimidazole 49, 147, 176
N-Fluorimidodisulfurylfluorid 75
N-Fluorimidoschwefeltetrafluorid 92
N-Fluorimine 62, 72 f, 170
N-Fluoriminium-Kationen 77
 (*N*-Fluorimino)tetrafluorharnstoff s. Perfluorguanidin
N-Fluoriminoschwefeltetrafluorid 73
 3-Fluorindol 49
 Fluorisochinoline 46, 55, 180
 Fluor(isopropyliden)amin 73
 α -Fluorketone 22
 Fluormethan 2, 11 f, 128, 132
 Fluormethan-Antimonpentafluorid-Komplex 86
 Fluormethylindinamin 61
 Fluormethylidiphosphan 61
N-(Fluormethyl)octafluormorpholin 20
 1-Fluornaphthalin 37, 44
 2-Fluornaphthalin 37, 149
 Fluornaphthaline 37f, 43f, 145, 149, 152, 180
 Fluorniobat-Anionen 110, 187
 4-Fluornitrobenzol 39
exo-2-Fluornorbornan 15
exo-Fluornorbornylcarbenium-Ion 57
 Fluornucleoside 53
 Fluoroxirane 19, 132, 137, 164
 Fluoroxonium-Kation 87
 Fluoroxy-Verbindungen 87
 2-Fluorpentan 12
 3-Fluorpentan 12
 Fluorpentaphenylidisilan 65
 4-Fluorphenanthren 37, 152
 Fluorphenanthrene 37
 4-Fluorphenol 39
 4-(4-Fluorphenyl)bicyclo[2.2.2]octane 40
 α -(4-Fluorphenyl)glycin 127
O-(Fluorphenyl)milchsäure 127
 Fluorphosphaethin 61
 Fluorphosphane 77 ff
 Fluorphosphat-Anionen 84f, 132
 Fluorphosphazene 80
 Fluorphosphetidine 84
 Fluorphosphonium-Ionen 80
 Fluorphosphoran 83
 Fluorphosphorane 81 ff
 Fluorphosphorigsäuredimethylester 78
 Fluorphosphorsäuredimethylester 78
 Fluorpolymere 121
 Fluorpolysulfane 89
 Fluorpolywolframate 188
 1-Fluorpropan 12
 2-Fluorpropan 12
 Fluorpropane 12, 14, 22, 28, 139, 167
N-Fluorpropionsäureamid 132
 Fluorpyranosen s. Fluorsaccharide
 2-Fluorpyrazin 146 f
 Fluorpyrazine 47f, 54, 147, 176
 Fluorpyrazole 48, 147, 176
 Fluorpyridazine, substituierte 54
 Fluor-2-H-pyridazin-3-one, substituierte 54
 2-Fluorpyridin 46, 146 f
 3-Fluorpyridin 46, 147
 4-Fluorpyridin 46, 147
 Fluorpyridine 46 ff, 146 f, 176
 Fluorpyridine, substituierte 49 ff
 2-Fluorpyridinium-Kation 46
 3-Fluorpyridinium-Kation 46
N-Fluorpyridinium-Kationen 75, 77
 Fluorpyrimidine 47f, 53f, 147, 176
 3-Fluorpyruvat 118
 13-*cis*-12-Fluorretinal 34
all-trans-12-Fluorretinal 34
 8-Fluorriboflavin 120
 Fluorsaccharide 23f, 119, 132, 135, 137 f, 169, 177
 Fluorsilan 64f, 132, 156
 Fluorsilane 64f, 156 f, 170
 Fluorsilicat-Anionen 66f, 157, 165
 Fluorstannane 158
 Fluorstannat-Dianionen 70f
 Fluorsteroide 25, s. a. Fluorcorticosteroide
 Fluorstickstoff s. Stickstofftrifluorid

2-Fluorstyrol 149
 3-Fluorstyrol 149
 4-Fluorstyrol 149
 Fluorsulfensäuremethylester 89
N-(Fluorsulfinyl)schwefeldifluorid-imid 90
N-Fluorsulfonamide 75
 Fluorsulfonylfluorid 91
N-Fluorsulfonylschwefeltetrafluorid-imid 92
 Fluorsulfurylhyppofluorit 87
 Fluortantalat-Anionen 110, 186
 Fluortellurate 96f, 162
 Fluortellursäuren 96
 2-Fluorthiophen 49, 56, 147
 3-Fluorthiophen 49, 56, 147
 Fluorthiophene 49, 53, 56, 147, 176
 Fluorthiophosphorsäuredimethylester 78
 Fluortitanat-Dianionen 105ff
 2-Fluortoluol 39
 3-Fluortoluol 39
 4-Fluortoluol 39, 149
 α -Fluortoluol 40, 149
 Fluortriazine 47, 147, 176
 1-Fluortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan 15
 1-Fluortriphenylen 37
 2-Fluortriphenylen 37
 Fluortriphenylmethan 12
 Fluortriptycene 152f
 Fluortris(pentafluorphenyl)borat-Anion 6, 9
 5-Fluortryptophan 120
 3-Fluortyrosin 120
 Fluortyrosin-Phosphatase 193
 5-Fluoruracil 35, 117f, 143
 Fluorwasserstoff 4f, 128, 131
 α -Fluorzimtsäureethylester, Phenyl-substituierte 40
 Formylfluorid 62

G

Gallium-Fluor-Verbindungen 155
 Germanium-Fluor-Verbindungen 68ff, 157
 Germaniumtetrafluorid s. Tetrafluor-german
 D-Glucopyranosylfluorid 23
 Goldhexafluorid-Dianion 114

H

Halogen-Fluor-Verbindungen 98ff, 100, 166, 181
 Halogenfluoralkane s. Fluoralkane, substituierte
 Halogenfluorborane 6ff, 154
 Halogenfluorborat-Anionen 8f, 154
 Halogenfluoride 98f, 100, 166, 181
 Halogenfluorsilane 64f, 156
 Halogenoxidfluoride 100f
 Halothan 117f
 Heptafluor-2-iodpropan 18
 Heptafluorbenzenium-Ion 58, 59
 Heptafluordiborat-Anion 10
 1,2,3,4,5,6,8-Heptafluornaphthalin 38

1,1,1,2,2,3,3-Heptafluorpropan 14
 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan 14, 132
 Heptafluortellurat-Anion 98, 161
 Heteroallyl-Anionen, fluorierte 60
 Heteroaromaten, fluorierte 45ff, 146f, 175f
 1,1,1,2,3,3-Hexachlor-3-fluorpropan 28
 Hexadecafluor-1-H-7-iodoctan 28
 2,2,3,5,6,6-Hexafluor-1,4-dioxan 23
 Hexafluor-2,2-diiodpropan 178
 Hexafluor-2-butan 12
 Hexafluoracetone 2, 19
 Hexafluoracetonehydrat 2
 Hexafluoraluminat-Anion 11, 155
 Hexafluorantimonat-Anion 85, 128, 160
 Hexafluorarsenat-Anion 85, 128, 160
 Hexafluoraurat-Dianion 114
 Hexafluorbenzol 2, 36ff, 40, 174
 Hexafluorbicyclo[2.2.2]oct-2-en 33
 Hexafluorbismutat-Anion 85, 128, 160
 Hexafluorethan 14, 22, 167
 Hexafluorgermanat-Dianion 68f, 128, 157
 Hexafluorhafniate-Dianion 105f
 1,2,3,4,5,6-Hexafluornaphthalin 37, 180
 Hexafluornickelat-Dianion 114
 Hexafluorniobat-Anion 108f, 186
 Hexafluorosmat-Dianion 114
 Hexafluorpalladat-Dianion 114
 Hexafluorphosphat-Anion 77, 84, 128f
 Hexafluorplatinat-Dianion 114, 116, 190
 1,1,2,2,3,3-Hexafluorpropan 14
 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan 14
 Hexafluorruthenat-Dianion 114
 Hexafluorscandate-Dianion 114, 185
 Hexafluorsilicat-Dianion 66ff, 128f, 157
 Hexafluorstannat-Dianion 68, 70f, 128, 158
 Hexafluortantalat-Anion 108, 186f
endo-Hexafluortetracyclo[6.3.0.0^{2,11}.0^{3,7}]undec-9-en 32f
 Hexafluortitanat-Dianion 105, 185
 Hexafluorvanadat-Anion 108f, 186
 Hexafluorzirkonat-Dianion 105
 Hexakis(trifluorophosphan)niobat-Anion 187
 Hexakis(trifluorophosphan)vanadat-Anion 187
 Hydroxylfluorid 87
 Hydroxysulfonylfluorid 91
 Hypofluorige Säure 87
 Hypofluorite 87

I

Indium-Fluor-Verbindungen 155
 Iod-Fluor-Verbindungen 99ff, 113, 128, 166, 181
 Iodheptafluorid 99

Iodhexafluorid-Anion 99
 Iodhexafluorid-Kation 99, 128, 181
 Iodoctafluorid 101
 Iodoxididfluorid-Kation 101
 Iodoxidhexafluorid-Anion 101
 Iodoxidpentafluorid 100f, 113, 166
 Iodoxidtetrafluorid-Anion 101
 Iodoxidtrifluorid 101
 Iodpentafluorid 99, 166
 Iodtetrafluorid-Kation 99
 Iridiumhexafluorid 114
 Isofluran 118
 1,2-*O*-Isopropyliden- α -3,6-anhydrodifluor-D-glucufuranose 24

K

Kaliumfluorid 5
 Kohlenhydrate, fluorierte, s. Fluor-saccharide
 Krypton-Fluor-Verbindungen 101f
 Kryptondifluorid 102

M

2-Methoxy-2-(trifluormethyl)benzylisocyanat 127
 2-Methoxy-2-trifluormethyl-2-phenylessigsäure 126f
 Methoxyfluran 117f, 140
 2-Methoxyhexafluorchinolin 55
 1-Methoxyhexafluorisochinolin 55
 2-Methoxypentafluorchinoxalin 55
 Methoxypentafluortitanat-Dianion 105, 166
 3-Methoxynonafluorpyren 44
 Methoxyuranfluoride 116f
 Methoxywolframfluoride 112
 Methoxywolframpentafluorid 112, 130
N-Methyl-3-fluorchinolinium-Kation 46, 152
N-Methyl-8-fluorchinolinium-Kation 46, 152
N-Methyl-4,5-difluorpyrazol 45
N-Methyl-4-methoxypentafluor-2-chinolon 55
N-Methyldecafluoropiperidin 20
 Methylschwefeltetrafluorid 91f, 165
 Methylfluorid s. Fluormethan
 Methylhypofluorit 87
 Methylschwefelpentafluorid 93
N-Methylschwefeltetrafluoridimid 92
 Methylschwefeltrifluorid 90
N-Methylschwefeltrifluorimid-Kation 92
 Methyl[(β -trifluorsilyl)ethyl]sulfoxid 67, 157, 165
 Molybdän-Fluor-Verbindungen 111ff, 188
 Molybdänfluorid-Cluster-Anionen 113
 Molybdänhexafluorid 111, 188
 MTPA s. 2-Methoxy-2-trifluormethyl-2-phenylessigsäure

N

Natriumfluorid 5
 Nickelhexafluorid-Dianion 114
 Niob-Fluor-Verbindungen 108ff,
 186f
 Niobpentafluorid 108
 4-Nitrofluorbenzol 36
 Nitrosylfluorid 72
 Nitrylfluorid 72
 Nonafluor-2-iodbutan 28
 Nonafluornaphthalenium-Ion 58, 59

O

Octafluor-1,4-di-H-norbornen 35
 Octafluor-1,4-diiodnorbornen 35
 Octafluorbicyclo[2.2.2]octen 33
 1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluorbutan 14
 Octafluor[2.2]paracyclophan 42
 Osmium-Fluor-Verbindungen 114
 Oxalatotetrafluorgermanat-Dianion
 68, 165
 Oxalatotetrafluorsilicat-Dianion 67f,
 157, 165
 Oxalatotetrafluorstannat-Dianion 68,
 71, 158, 165
 Oxalatotetrafluortitanat-Dianion 105

P

Palladiumhexafluorid-Dianion 114
 Pentachlorfluorethan 27
 Pentachlorfluorphosphat-Anion 77,
 84
 Pentachlorfluorstannat-Dianion 71
 Pentadeuterofluorbenzol 193
 Pentafluor(phenyl)silicat-Anion 66f,
 157, 165
 Pentafluor(thiocyanato)titanat-Di-
 anion 105
 2,2,3,5,6-Pentafluor-1,4-dioxan 23
 2,3,4,5,6-Pentafluor-1-benzenium-
 Ion 58
 1,1,1,3,5-Pentafluor-5-iodpentan 27
 Pentafluoranilin 36
 Pentafluorbenzol 37, 42, 144, 174f
 Pentafluorbenzole, substituierte 42
 Pentafluorbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien
 143
 Pentafluorcyclopropan 28
 Pentafluorethan 14, 27, 132, 139,
 167
 Pentafluorhydroxystannat-Dianion
 71, 165
 Pentafluoriodcyclopropan 168
 Pentafluoriodethan 28
 Pentafluormethoxygermanat-Dianion
 165
 1,2,3,4,5-Pentafluornaphthalin 38,
 149
 Pentafluornitrosylosmat-Dianion
 114, 166
 Pentafluornitrosylruthenat-Dianion
 114, 166
 (Pentafluorphenyl)bromdifluorid 99
 (Pentafluorphenyl)bromtetrafluorid
 99

(Pentafluorphenyl)ioddifluorid 99
 (Pentafluorphenyl)ioddtetrafluorid 99
 (Pentafluorphenyl)schwefeltrifluorid
 90f, 165
 (Pentafluorphenyl)selenitrifluorid 94
 (Pentafluorphenyl)tellurtrifluorid 94
 (Pentafluorphenyl)tetrafluorphos-
 phoran 83
 Pentafluorphosphoran 77, 81ff, 129
 1,1,2,2,3-Pentafluorpropan 14
 Pentafluorpyridazinium-Kation 48
 Pentafluorselenat-Anion 98, 161
 Pentafluorselensäure 95, 166
 Pentafluorsilicat-Anion 66f, 157
 (Pentafluortellurat)uranfluoride 116
 (Pentafluortellurat)uranpentafluorid
 116
 Pentafluortellurat-Anion 98, 161
 Pentafluortellursäure 96f, 162, 166
 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol 42
 Pentafluortriboran 6f
 Perfluor-1,2,3-triazin 47
 Perfluor-1,2,4-triazin 47
 Perfluor-1,2-butadien 31, 179
 Perfluor-1,2-dioxolan 20
 Perfluor-1,2-pentadien 31, 173
 Perfluor-1,3,5-triazin 45, 47
 Perfluor-1,3-butadien 30, 173
 Perfluor-1,3-cyclohexadien 32, 173
 Perfluor-1,3-cyclopentadien 32
 Perfluor-1,4-cyclohexadien 32
 Perfluor-1,4-dioxan 164
 Perfluor-1-hexen 30
 Perfluor-2,3-dimethylheptan 14
E/Z-Perfluor-2-buten 30
 Perfluor-2-methylallyl-Kation 58, 59
 Perfluor-2-methylbutan 14, 17
 Perfluor-2-methyl-1-propen 29
 Perfluor-2-oxabicyclo[3.3.0]octan 20
 Perfluor-2-oxaspiro[4.4]nonan 20
 Perfluor-2-propoxypropionsäure 127
 Perfluor-4-methylchinolizidin 20
 Perfluor-5-phenyl-1,4-naphthochinon
 43
 Perfluor-9-fluorenylcarbenium-Ion
 57
 Perfluor-9-phenylfluorenid 60
 Perfluor-*N*-methyl-2-piperidinon 20
 Perfluor-*N*-methyl-2-pyrrolidinon 20
 Perfluor-*O*-(propyl)milchsäure 127
 Perfluor-*tert*-butylsilber 183
 Perfluorazepan 20
 Perfluoracetaninim 73
 Perfluoradamantan 17
 Perfluoralkyl-Anionen 58, 60
 (Perfluoranilido)pentafluorwolfra-
 mat-Anion 113
 Perfluorbenzol s. Hexafluorbenzol
 Perfluorbicyclo[2.2.0]hexadien 33
 Perfluorbicyclo[2.2.2]octan 17
 Perfluorbicyclo[2.2.2]oct-2-en 33
 Perfluorbicyclo[3.2.0]hepta-2,5-dien
 33
 Perfluorbicyclo[4.4.0]deca-1(6),3-
 dien 33
 Perfluorbutan 14, 179
 Perfluorbuttersäure 167

Perfluorchinazolin 47, 180
 Perfluorchinolin 46, 48, 180
 Perfluorchinolin, Protonierung 47f
 Perfluorchinolizidin 20
 Perfluorchinoxalin 47
 Perfluorchrysen 38
 Perfluorcycloalkane 17, 164
 Perfluorcyclobutan 2, 17, 164
 Perfluorcyclobutanon 168
 Perfluorcyclobuten 32, 173
 Perfluorcycloheptan 17
 Perfluorcycloheptatrien 32
 Perfluorcyclohexan 17, 164
 Perfluorcyclohexanonimin 73
 Perfluorcyclohexen 32
 Perfluorcyclohexylamin 76
 Perfluorcyclohexylidenamin 73
 Perfluorcyclooctan 17
 Perfluorcyclooctatetraen 32
 Perfluorcyclopentadienyl-Anion 38
 Perfluorcyclopentan 17
 Perfluorcyclopenten 32, 168
 Perfluorcyclopentenoxid 19
 Perfluorcyclopropan 17, 27, 164
 Perfluorcyclopropan 32, 168
 Perfluorcyclopropenyl-Kation 38, 58
cis/trans-Perfluordekalin 17f
 Perfluordiazanaphthaline 47, 180
 Perfluordimethylamin 72, 74
 Perfluordisilan 65, 156
 Perfluorethan s. Hexafluorethan
 (Perfluorethyl)pentafluorselenat 95
N-(Perfluorethyl)schwefeltetrafluor-
 idimid 92
 (Perfluorethyl)tellurtrifluorid 96
 Perfluorethylamin 74
 Perfluorethylen s. Tetrafluorethylen
 Perfluorethylhypofluorit 87
 Perfluorethylselenttrifluorid 95
 Perfluorformamidin 73
 Perfluorfuran 45, 49, 176
 Perfluorguanidin 72f
 Perfluorharnstoff 76
 Perfluorheptan 14
 Perfluorhexansäure 20
 (Perfluorhexyl)ethan 14
 (Perfluorhexyl)ethin 14
 (Perfluorhexyl)ethylen 14
 (Perfluorhexyl)methylphenylcarbinol
 20
 Perfluorisochinolin 46, 48, 180
 5-(Perfluorisopropyl)difluor-1,2,4-
 triazin 54
 (Perfluorisopropyl)sulfonsäure 19
 (Perfluorisopropyl)trifluormethylke-
 ton 19
 Perfluorisopropylschwefeltrifluorid
 90
 Perfluorisopropylsilber 183
 Perfluorisopropylsulfenylfluorid 87f
 Perfluorisopropylidenamin 73
 Perfluorisopropylidenschwefeldi-
 fluorid 89, 91
 Perfluormethandiamin 76
 Perfluormethylamin 19, 22
 Perfluormethylcyclohexan 168
 Perfluormethylsilan 170

N-(Perfluormorpholino)difluoressigsäurefluorid 20
 Perfluornaphthalin 38, 180
 Perfluornorbornadien 33
 Perfluoroxetan 19
 Perfluoroxiran 19
 Perfluorpentadienyl-Kation 58
 Perfluorphthalazin 47
 Perfluorpiperidin 74
N-(Perfluorpiperidino)difluoressigsäurefluorid 20
 Perfluorpropan 14, 18
 Perfluorpropen 29, 171, 177
 Perfluorpropin 177
 Perfluorpropionsäure 167
 Perfluorpropylamin 76, 167
 Perfluorpyrazin 47f
 Perfluorpyren 38
 Perfluorpyridazin 47f, 147, 176
 Perfluorpyridin 45f, 48, 176
 Perfluorpyridin, Protonierung 47f
 Perfluorpyrimidin 45, 47f, 176
 Perfluorpyrrolidin 74
 Perfluorquadricyclan 17
 Perfluorstyrol 29, 163
 Perfluorterpolymere 124, 126
 Perfluortetrahydroselephen 20
 Perfluortetrahydrothiophen 20
 Perfluorthioharnstoff 76
 Perfluorthiophen 49, 176
 Perfluortricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hept-3-en 33
 Perfluortricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien 33
 Perfluortripropylamin 117
 Perfluortrisilan 65, 156
 Perfluortropon 35
 Perfluortropylium-Kation 32, 38
 Phenylbromtetrafluorid 99
 Phenylschwefelpentafluorid 93
 Phenylschwefeltrifluorid 90
 Phenylselentrifluorid 95
 Phenylsulfanylfluorid 90
 Phenyltellurfluoride 97
 Phenyltellurpentafluorid 97, 162, 166
 S-Phenylthiazylidfluorid 91
 Phosphor-Fluor-Verbindungen 77ff
 Phosphorpentafluorid s. Pentafluor-phosphoran
 Phosphortrifluorid s. Trifluorphosphoran
 Phosphoryldifluorid 132
 Phosphorylfluorid 78
 Phosphorylfluoride 78f
 Platin-Fluorophosphan-Verbindungen 190f
 Platin-Perfluoralkyl-Verbindungen 190ff
 Platin-Perfluorphenyl-Verbindungen 191
 Platin-Trifluormethylthio-Verbindungen 191f
 Platin-Trifluorvinyl-Verbindungen 191
 Platinaquafluor-Komplexe 115f
 Platinhexafluorid 113f
 Platinhexafluorid-Dianion 114, 116

Polyfluorbenzole 37, 141, 144, 170, 174f
 Polymere, fluorierte s. Fluorpolymere
 Polytetrafluorethylen 116
 Polyvinylfluorid 121ff, 193
 Polyvinylidenfluorid 121, 124f, 193

Q

Quecksilber-Perfluoralkyl-Verbindungen 184f

R

Rheniumheptafluorid 114
 Rheniumoxidpentafluorid 113f, 166
 Rubidiumfluorid 5
 Rutheniumhexafluorid-Dianion 114

S

Sauerstoff-Fluor-Verbindungen 87, 160
 Sauerstoffdifluorid 2, 87, 128, 160
 Säurefluoride 61ff
 Scandiumhexafluorid-Dianion 114, 185
 Schwefel-Fluor-Verbindungen 87ff
 Schwefelchloridpentafluorid 93, 165
 Schwefelcyanidpentafluorid 93
 Schwefeldifluorid 88f
 Schwefeldifluoridimide 90
 Schwefeldioxiddifluorid 91
 Schwefelhexafluorid 88, 92f, 128
 Schwefeloxiddifluorid 91f
 Schwefelpentafluoride 93
 Schwefeltetrafluorid 88f, 94, 165
 Schwefeltrifluorimid-Kationen 92
 Selen-Fluor-Verbindungen 94ff, 160ff
 Selenchloridpentafluorid 95, 162
 Selendifluorid-bis(pentafluorselenat) 95
 Selendioxydifluorid 95
 Selenhexafluorid 94f, 128, 161, 193
 Selenocarbonyldifluorid 61
 Selenoxiddifluorid 94f, 161
 Selenoxiddifluorid 95, 161
 Selentetrafluorid 94, 130, 160f, 166
 Selentrifluorid-Kation 161
 Silber-Trifluormethyl-Verbindungen 183
 Silicium-Fluor-Verbindungen 64ff, 155ff
 Siliciumpentafluorid-Anion 129
 Siliciumpentafluorid s. Tetrafluorsilan
 Silylfluoride s. Fluorsilane
 Stickstoff-Fluor-Verbindungen 72ff, 132, 165, 170
 Stickstoffdifluorid 72, 132
 Stickstoffmonofluorid 72
 Stickstoffoxiddifluorid-Kation 77
 Stickstoffoxiddifluorid 72
 Stickstofftrifluorid 3, 72, 128
 Sulfenylfluoride 89
 Sulfonylfluoride 91

Sulfuranonium-Kationen 92
 Sulfurylfluorid 91

T

Tantal-Fluor-Verbindungen 108ff, 186
 Tantalpentafluorid 108
 TAS s. Tris(dimethylamino)sulfonium-Kation
 Technetiumoxydifluoride 113f, 190
 Tellur-Fluor-Verbindungen 94ff, 160ff
 Tellurchloridpentafluorid 95, 162
 Tellurdifluoridbis(pentafluortellurat) 162
 Tellurdifluoridtrakis(pentafluortellurat) 98
 Tellurhexafluorid 94f, 128, 161, 193
 Tellurtetrafluorid 94, 160f
 Tellurtrifluorid-Kation 161
 2,3,5,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylfluorid 24
 1,1,2,2-Tetrabromfluorethan 140
 2,2,4,4-Tetrachlor-1,1,1,3,3,4-hexafluorbutan 27
 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-difluorethan 2
 1,1,1,5-Tetrachlor-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorpentan 28
 1,1,2,2-Tetrachlor-3,3,4,4-tetrafluor-cyclobutan 2
 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan 27
 1,1,1,2-Tetrachlorfluorethan 27
 1,1,2,2-Tetrachlorfluorethan 27, 140
 Tetrachlorfluorophosphoran 83
 2,3,5,6-Tetrachlorfluorpyridin 53
 1,4,4,4-Tetrafluor(3-trifluormethyl)buta-1,2-dien 30
 Tetrafluor(ethinyl)phosphoran 83
 Tetrafluor(ethyl)phosphoran 83
 Tetrafluor(methyl)phosphoran 83, 165
 Tetrafluor(methyl)silicat-Anion 67
 Tetrafluor(phenoxy)phosphoran 83
 Tetrafluor(phenyl)phosphoran 83
 Tetrafluor(phenyl)silicat-Anion 67
 Tetrafluor(vinyl)phosphoran 83
 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-disilacyclobutane 64, 66, 156, 164
 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-disilacyclohexane 64, 66, 156, 164
 1,1,4,4-Tetrafluor-1,2-disilacyclooctadiene 64, 66
 1,1,4,4-Tetrafluor-1,3-butadien 30, 179
 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-dioxan 20
 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-dithian 20
 3,5,6,8-Tetrafluor-2,4,7-trimethoxychinolin 55
 1,1,1,2-Tetrafluor-2-iodethan 28
 1,1,2,3-Tetrafluor-3-(fluormethyl)propan
 1,1,1,2-Tetrafluor-3-iodpropan 28
 1,1,1,3-Tetrafluor-3-iodpropan 28
 2,3,5,6-Tetrafluor-4-methylpyridin 50
 Tetrafluor-2-nitroanilin 42
 1,2,3,4-Tetrafluor-5,8-dimethylnaphthalin 44

- 2,2,3,4-Tetrafluor-6-phenyl-2H-pyran 35
 1,1,3,3-Tetrafluoracetone 132
 1,1,3,3-Tetrafluorallyl-Kation 58f
 Tetrafluorammonium-Kation 77
 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol 37, 144, 174
 1,2,3,5-Tetrafluorbenzol 37, 144, 174
 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol 37, 144, 174
 Tetrafluorberyllat-Anion 6, 153
 Tetrafluorborat-Anion 6, 8, 154f
 Tetrafluordiboran 7
 1,1,1,2-Tetrafluorethan 14, 27, 132, 139, 167
 1,1,2,2-Tetrafluorethan 14, 27, 169
 Tetrafluorethylen 29, 163, 171
 Tetrafluorgerman 68, 157
 Tetrafluorhydrazin 75f
 Tetrafluorkohlenstoff s. Tetrafluormethan
 Tetrafluormethan 2f, 11, 18, 68, 128
 1,1,3,3-Tetrafluor-2-methylen-cyclobutan 16
 1,2,3,4-Tetrafluornaphthalin 37, 44
 Tetrafluorphosphoran 83, 132
 2,3,4,5-Tetrafluorpyridin 46
 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin 46
 2,3,4,6-Tetrafluorpyridin 46, 51
 Tetrafluorpyridine, 2-substituierte 50
 Tetrafluorpyridine, 3-substituierte 50
 Tetrafluorpyridine, 4-substituierte 50
 Tetrafluorpyrrolinon 35
 Tetrafluorsilan 68, 88, 129, 157
 Tetrafluorsulfan s. Schwefeltetrafluorid
 $\alpha, \alpha, \alpha, 2$ -Tetrafluortoluol 39
 $\alpha, \alpha, \alpha, 3$ -Tetrafluortoluol 39
 $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -Tetrafluortoluol 39
 Tetrafluor[2.2]metacyclophan 42
 Tetrafluor[2.2]paracyclophan 42
 Tetrakis(difluoramino)methan 76
 Tetrakis(fluormethyl)german 18
 Tetrakis(fluormethyl)silan 18
 Tetrakis(perfluorisopropyl)pyrimidin 53
 1,1,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)allyl-Anion 60
 Tetrakis(trifluormethyl)plumban 159
 Tetrakis(trifluormethyl)stannan 159
 Tetrakis(trifluormethyl)telluran 18
 Tetrakis(trifluorophosphan)cobalt-Anion 190
 Tetrakis(trifluorophosphan)nickel 190
 Tetramethylammoniumfluorid 5
 Tetramethylammoniumwasserstoffbifluorid 5
 Thallium-Fluor-Verbindungen 155
 Thiazylfluorid 87
 Thiazylfluoride 91
 Thiazyltrifluorid 91
 Thiocarbonyldifluorid 61, 63
 Thionitrosylfluorid 73
 Thionylfluorid 90
 Thiophosphorylchloriddifluorid 3
 Thiophosphoryldichloriddifluorid 3
 Thiophosphorylfluoride 78f
 Thiophosphoryltrifluorid 3
 Titan-Fluor-Verbindungen 105ff
 Titandichloriddifluorid-Tetrahydrofuran-Addukte 106
 Titantetrafluorid-Addukte 106ff
 Titantetrafluorid-Tetrahydrofuran-Addukte 106f
 Triazadienylfluorid 73
 2,4,6-Tribromdifluorpyridin 53
 asym-Tribromtrifluorstannat-Dianion 165
 Tributylzinnfluorid 158
 1,1,2-Trichlor-1,2-difluorethan 27
 1,1,2-Trichlor-1-fluorethan 27
 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluorethan 2
 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan 27
 1,1,2-Trichlor-2-fluorethan 27
 1,1,1-Trichlordifluorethan 27
 2,4,6-Trichlordifluorpyridin 53
 3,4,5-Trichlordifluorpyridin 53
 Trichlorfluordiboran 7
 1,1,1-Trichlorfluorethan 26, 27
 Trichlorfluorethylen 33
 Trichlorfluormethan 1, 2, 18, 181, 193
 1,1,1-Trichlortrifluorethan 27
 1,1,2-Trichlortrifluorethan 27
 Trifluor(dimethyl)phosphoran 82f
 Trifluor(diphenyl)phosphoran 83
 Trifluor(methyl)(phenyl)silicat-Anion 67
 Trifluor(methyl)silan 142
 Trifluor(pentafluorphenyl)borat-Anion 9
 Trifluor(phenyl)silan 65
 Trifluor(trifluormethyl)oxiran 164
 Z-1,2,3-Trifluor-1,3-butadien 30
 2,2,2-Trifluor-1-phenylethylamin 127
 E-3,3,3-Trifluor-1-phenylpropen 12
 5,7,8-Trifluor-2,3,6-trimethoxychin-oxalin 55
 3,5,6-Trifluor-2,4-bis(perfluorisopropyl)pyridin 53
 1,4,5-Trifluor-9,10-diphenylanthracen 44, 180
 1,1,1-Trifluoracetone 148
 Trifluoracetylfluorid 19
 Trifluoraluminium 11
 Trifluorammoniak s. Stickstofftrifluorid
 1,4,5-Trifluoranthracen 37, 180
 1,4,5-Trifluoranthrachinon 44
 Trifluorazaethylen 62, 72, 170
 1,2,3-Trifluorbenzol 37, 144, 174
 1,3,5-Trifluorbenzol 37, 144, 174
 1,2,4-Trifluorbenzol 37, 40, 141, 144, 174
 Trifluorboran 3, 6ff, 153f
 Trifluorboran-Addukte 6, 9ff
 1,2,3-Trifluorcyclopropen 137
 Trifluordikrypton-Kation 102
 Trifluordimethylphosphoran 130
 Trifluordiphenylsilicat-Anion 67
 Trifluordistickstoff-Kation 75, 165
 Trifluoressigsäure 2, 19
 Trifluoressigsäuredifluormethylester 132
 Trifluoressigsäurefluorid 62
 Trifluoressigsäuremethylester 2
 1,1,1-Trifluorethan 11f, 14, 22, 26f, 139
 1,1,2-Trifluorethan 14, 27, 167
 Trifluorethylen 29, 133, 141, 171
 (2,2,2-Trifluorethylen)schwefeltetrafluorid 92
 (Trifluorethyliden)schwefeltrifluorid 91
 Trifluoriodmethan 18
 Trifluoriodsilan 65
 Trifluormethan 11, 13, 132
 Trifluormethanol 18f
 Trifluormethansulfonsäure 19
 (Trifluormethyl)amin 18, 19, 22
 (Trifluormethyl)benzol s. α, α, α -Trifluortoluol
 (Trifluormethyl)difluoramin 19, 22
 P-(Trifluormethyl)difluorphosphäthylen 62, 163
 (Trifluormethyl)difluorphosphan 170
 (Trifluormethyl)difluorschwefel-Kation 92
 (Trifluormethyl)fluorammonium-Kation 77
 N-(Trifluormethyl)fluoraziridin 164
 (Trifluormethyl)hypofluorit 2, 19, 87, 170
 (Trifluormethyl)pentacarbonylmangan 18
 (Trifluormethyl)phenylether 19
 (Trifluormethyl)plumbane 159
 (Trifluormethyl)schwefelfluorid 170
 (Trifluormethyl)schwefelpentafluorid 93
 (Trifluormethyl)schwefeltetrafluorid-Anion 92
 (Trifluormethyl)schwefeltrifluorid 90f, 165
 (Trifluormethyl)selentrifluorid 95
 (Trifluormethyl)stannane 159
 (Trifluormethyl)sulfonylfluorid 88f
 (Trifluormethyl)trifluorborat-Anion 10
 1,1,1-Trifluoroctan 12
 Trifluorphosphan 77, 129
 Trifluorphosphan-Boran-Komplex 79
 Trifluorphosphan-Metallkomplexe 81
 Trifluorphosphonium-Ion 80
 Trifluorphosphoran 83
 1,1,1-Trifluorpropan 12, 148
 3,3,3-Trifluorpropin 12, 149
 2,3,6-Trifluorpyridin 46
 2,4,6-Trifluorpyridin 46, 147
 Trifluorpyridine, disubstituierte 52
 2,4,5-Trifluorpyrimidin 47
 2,4,6-Trifluorpyrimidin 47, 147
 4,5,6-Trifluorpyrimidin 47
 Trifluorschwefel-Kation 92
 Trifluorsilan 157
 1-(Trifluorsilyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,10-phenanthrolin 67
 α, β, β -Trifluorstyrol 29
 Trifluorthioessigsäurefluorid 63
 α, α, α -Trifluortoluol 2, 149
 α, α, α -Trifluortoluole, 4-substituierte 40
 1,1,1-Trifluortrimethyldisilan 65

Trimesitylzinnfluorid 159
Triphenyltellurtrifluorid 97, 166
Tris(difluorboryl)boran-Carbonyl-Addukt 7
Tris(difluorboryl)boran-Trifluorophosphan-Addukt 7
Tris(dimethylamino)(fluormethyl)phosphoniumbromid 19
Tris(dimethylamino)difluorphosphoran 83
Tris(dimethylamino)sulfonium-Kation 60
Tris(pentafluorphenyl)carbenium-Ion 58
Tris(pentafluorphenyl)methyl-Anion 60
Tris(triethylphosphan)palladiumfluorid-Kation 114
Tris(triethylphosphan)platinfluorid-Kation 114
Tris(trifluormethyl)amin 19
Tris(trifluormethyl)methyl-Anion 60
Tris(trifluormethyl)phosphan 19
Tris(trifluorvinyl)boran 163

U

Übergangsmetallfluoride 105 ff, 182 ff

UDP-2-deoxy-2-fluor-D-galactose 119
UDP-2-deoxy-2-fluor-D-glucose 119
Uranchloridfluoride 116
Uranhexafluorid 113f, 116, 186

V

Vanadium-Fluor-Verbindungen 108ff, 186f
Vanadiumcyclothiazeno-Komplexe 109, 187
Vanadiumoxidchloridfluoride 109, 111
Vanadiumoxidfluoride 109, 111, 187
Vanadiumpentafluorid 108
Vinylsulfuranonium-Kation 92

W

Wasserstoffbifluorid-Anion 4ff, 131
Wasserstoffbromidfluorid-Anion 4, 6, 131
Wasserstoffchloridfluorid-Anion 4, 6, 131
Wasserstofffluoridiodid-Anion 4, 6, 131
Wismuth-Fluor-Verbindungen s. Bis-
mut-Fluor-Verbindungen

Wolfram-Fluor-Verbindungen 111f, 188f
Wolframchloridfluoride 112
Wolframchloridpentafluorid 112, 166
Wolframdichloridtetrafluorid 112
Wolframhexafluorid 111, 188
Wolframoxidpentafluorid-Anion 111, 128, 189
Wolframoxiddtetrafluorid 111, 189

X

Xenon-Fluor-Verbindungen 101ff, s.a. Bd. 1
Xenonbis(pentafluorselenat) 95
Xenonbis(pentafluortellurat) 97
Xenondifluorid 102, 104, 128
Xenondifluorid-Addukte 102f, 166
Xenonfluorid-Kationen 102f, 128, 166, 181f
Xenonhexafluorid 102, 104, 128
Xenonpentafluorid-Anion 103, 181f
Xenontetrafluorid 102, 104, 128

Z

Zinn-Fluor-Verbindungen 70f, 157f
Zinn-Trifluormethyl-Verbindungen 159

Gesamtsachverzeichnis der Bände 1–4

Fette Schreibweise entspricht der jeweiligen Bandnummer

- A**
- Ab-initio Methode **2** 2
 - Ab-initio-Rechnungen **4** 3, 36, 38, 81
 - Abhängigkeit, pH-Wert- **3** 40, 57
 - Abhängigkeit, stereochemische **4** 15, 23
 - Abschirmungskonstante **1** 54; **4** 2
 - Berechnung **1** 57
 - diamagnetische **1** 55, 56
 - paramagnetische **1** 55, 56
 - Abschirmungsterm, diamagnetischer **1** 56, 80
 - paramagnetischer **3** 36
 - Abschmelzen **1** 49
 - Acoustic ringing **1** 38, 76
 - Acquisitionszeit **1** 18, 39
 - ADC **1** 12, 16ff
 - Aggregatzustand **2** 114
 - Akkumulation **1** 20
 - Aktivierungsbarriere **2** 21, 26
 - Aktivierungsenergie **2** 8
 - Aktivierungsparameter **2** 86
 - Alkylierung **2** 27
 - Alterungsprozesse **2** 80
 - Amin-*N*-Atom **2** 61, 70
 - Amin-Stickstoff **2** 12, 15, 62, 74
 - Amino-Form **2** 8
 - Aminonitron-Form **2** 58
 - Aminosäure, C-terminale **2** 76
 - N-terminale **2** 76
 - Aminosäure-Synthese **2** 80
 - Analog digital converter **1** 12, 16, 17, 18
 - Anisotropie, Abschirmung **2** 28, 75, 76, 115, 116
 - Abschirmungskonstante **2** 27, 58, 71
 - molekularen Beweglichkeit **2** 115, 116
 - Verschiebungstensors **2** 81
 - Anisotropieeffekt **1** 55ff; **4** 127
 - Anregungsenergie **2** 67
 - elektronische **4** 17, 61
 - mittlere **4** 105
 - Apicophilie **3** 79; **4** 82, 91, 109
 - APT **1** 34
 - Assoziation **2** 117
 - Asymmetrieparameter **1** 113, 114, 119, 130, 132
 - Atom, F- anomeres **4** 23
 - bay **4** 36
 - Atom-Atom-Polarisierbarkeiten **4** 36
 - Attached proton Test **1** 34
 - Auflösung, digitale **1** 18
 - Austauschgeschwindigkeit **2** 86
 - Austauschprozeß **2** 86; **4** 5f, 45, 103
 - Austauschspektrum, 2D-¹⁹F- **4** 45
 - Austauschverhalten **2** 71
 - Auswertung, quantitative **2** 116; **3** 174
 - Azid-Gruppe **2** 71
 - Azo-Gruppe **2** 67
- B**
- Bakterien **2** 80
 - Basenpaare **2** 80
 - Behinderung, sterische **2** 20
 - Beitrag, diamagnetischer **4** 2
 - paramagnetischer **4** 40
 - Berechnungen, quantenmechanische **3** 4, 21, 52
 - Bereich, dynamischer **1** 17
 - Berry-Koordinate **3** 48
 - Pseudorotation **3** 48, 79; **4** 64, 81, 89, 94
 - Besetzungszahlen **1** 6
 - Beweglichkeit **2** 117
 - Bewegungsvorgänge **2** 114
 - Beziehung, empirische **3** 5, 146
 - stereochemische **3** 114
 - Bindigkeit **2** 108
 - Bindung, dative **3** 125
 - π-Bindungscharakter **4** 153
 - Bindungsinckremente **3** 141
 - Bindungswinkel **2** 84; **3** 4, 13
 - Bindungswinkelabhängigkeit **2** 84; **3** 4, 13, 52
 - biologische Systeme **2** 80
 - Biosynthese **2** 22, 31
 - BIRD-Pulssequenz **1** 43
 - Blochsche Gleichungen **1** 8
 - Boltzmann-Verteilung **1** 7
 - Boot-Konformation **3** 46
 - Born-Oppenheimer-Näherung **1** 59
 - Breitband-Entkopplung, ¹H- **1** 30, 121; **4** 1
 - -Modulation **1** 16
 - Breite, spektrale **1** 19
 - Brückenligand **2** 71
- C**
- π-Charakter **2** 107
 - Charge-transfer-Komplexbildung **4** 116
 - Chelat-Effekt **3** 87
 - Chelat-Komplexe **3** 159
 - Chelex-Harz **2** 2
 - chemische Verschiebungen, ¹⁵N-, Übersicht **2** 6
 - ¹⁹F-, von Element-F-Verbindungen s. Substanzregister unter „(Element-)Fluor-Verbindungen“ Bd. **4**
 - Übersicht **4** 2
 - einzelner Verbindungsklassen s. Substanzregister Bd. **4**
 - Chitin-Mantel **2** 81
 - CIDNP-Effekt **2** 61, 68, 70
 - cis-Einfluß **4** 105
 - Cluster **3** 103, 106
 - C-N-Bindung **2** 25f
 - CNDO-Rechnungen **2** 84; **4** 38, 40
 - C-N-Doppelbindung **2** 25, 58, 74
 - CNINDO-Näherung **1** 61
 - C-Nitroso-Struktur **2** 62
 - Composite pulse decoupling (CPD) **1** 16
 - Computer **1** 22
 - Contour plots **1** 39
 - Convolution **1** 25
 - Convolution difference **1** 27
 - Cope-Umlagerung **3** 21, 25
 - Correlation spectroscopy **1** 41
 - COSY, (H, X)- **1** 41, 44
 - (X, H)- **1** 41
 - (X, X)- **1** 40
 - (X, Y)- **1** 45
 - -90-Spektren **3** 11, 17, 40, 117, 120, 125, 157, 160
 - Experiment s.a. 2D-NMR-Spektroskopie
 - CP/MAS-Methode **1** 46
 - -Spektrum **2** 30, 81
 - CPD **1** 16
 - CRAMPS **4** 6, 36, 124
 - Cross peaks **1** 41
 - Cross polarization **1** 46, 136, 139
 - CYCLOPS **1** 20, 21
- D**
- DAC **1** 16
 - DANTE-Pulssequenz **1** 37
 - DAS-Technik **1** 112
 - Delokalisierung **2** 8, 16, 20, 59
 - Deprotonierung **3** 5, 9, 22, 30
 - DEPT **1** 1, 34; **2** 1, 83
 - Derivatisierungsreagenzien **4** 127
 - Detektion, inverse **1** 5; **2** 77
 - Deuterium-Isotopeneffekte **2** 82; **4** 4, 6, 127
 - -Lock **1** 13
 - π-Dichte **2** 21, 36
 - Dichte, spektrale **1** 66
 - Dieder-Winkel **2** 12, 87, 91, 92, 109; **3** 115
 - Abhängigkeit **3** 115, 132, 134; **4** 129, 131, 134, 141, 148, 169
 - Dielektrizitätskonstante **4** 141, 146
 - Diffusionskonstante **2** 116
 - Digital analog converter **1** 16

Digitalisierung **1** 18
 Digitalisierungsrate **4** 1
 Dipol-Dipol-Wechselwirkung **4** 193
 Dipol-Dipol-Relaxation **3** 173
 Dipolmoment, magnetisches **1** 2, **4**
 Dispersion **2** 1
 2D-NMR-Spektroskopie s.a. Zweidimensionale NMR-Spektroskopie
 – ¹⁹F, ¹⁹F-Austauschspektroskopie **4** 45
 – J-aufgelöste, ¹⁹F- **4** 122, 145
 – J-aufgelöste, ¹H- **4** 141, 145
 – ¹³C, ¹H-COSY **4** 131, 145f
 – ¹⁹F, ¹⁹F-COSY **4** 31f, 113, 121, 123ff
 – ¹⁹F, ¹H-COSY **4** 148, 151
 – ¹⁹F, ¹H-HOESY **4** 193f
 – ¹⁹F, ¹⁸³W-COSY **4** 188
 Donor-Akzeptor-Komplexe **4** 10
 Donorkomplexe **4** 10
 Doppelbindungen, kumulierte **3** 24
 Doppelbindungscharakter **4** 6, **17**
 – partieller **3** 22f
 – W=P- **3** 157
 Doppelbindungseinfluß **4** 10
 Doppelbindungssystem **2** 59
 Doppelminimumpotential **2** 30
 Doppelquantenübergänge **1** 37
 Doppelresonanz-Methoden **1** 29
 Doppelschichten **2** 117
 DOR-Technik **1** 112
 Drehimpuls **1** 1
 dreidimensionale NMR-Spektroskopie **2** 78
 Dreifachbindung **2** 28
 Druckabhängigkeit **4** 18, 193
 DSP-Analyse **1** 86, 91, 101, 129
 Dwell Time **1** 18
 Dynamic range **1** 17
 dynamische Untersuchungen **2** 7

E

Edge-on-Struktur **2** 71
 Edge-on-Komplexierung **1** 108
 Editionsverfahren **2** 78
 Effekt, α - **1** 80; **2** 6; **3** 5, **7**, **8**, **43**
 – bathochromer **2** 67
 – β - **1** 79, 83, 104; **2** 6; **3** 5, **7**
 – δ - **1** 79, 89
 – elektronegativer **2** 38
 – γ - *gauche* **1** 123
 – γ - **1** 79, 83, 89, 94, 97, 106f; **2** 6; **3** 5, **7**, 32, 45
 – *syn-axialer* **1** 79
 β -Effekte, C-Atomen auf δ_F **4** 11ff, 17, 72
 – F-Atomen auf δ_F **4** 11, 13ff
 – γ -C-Atomen auf δ_F **4** 11, 13f 17
 – γ -F-Atomen auf δ_F **4** 13f, 22
 Effekte, konformative **4** 26
 – Effekte, sterische **1** 92, 99, 101, 104
 Einkristallmessungen **2** 76
 Einphasendetektion **1** 19
 Einzentren-Orbitale **4** 177
 Elektronegativität **2** 15, **18**, 108f; **4** 3, 6, 18, 79, 138f, 163, 167

Elektronegativitätseinfluß **2** 12, 109; **3** 4, 144, 149, 155, 158, 167
 Elektronendichte **2** 28, 82
 π -Elektronendonator **2** 43
 Elektronenkorrelationszeit **2** 116
 Elektronenpaar, freies **2** 8, 16, 27, 29, 44, 59, 91, 102, 108f, 116
 π -Elektronen-System **2** 8, 29, 61
 Elektronenzug **2** 8, 44
 Elektrophilie **2** 51
 Empfindlichkeit, relative **2** 1; **3** 1
 Enantiomerenreinheit, Bestimmung **3** 7, 69; **4** 126
 Enantiomerenüberschuß **4** 126
 End-on-Komplexierung **1** 108
 End-on-Struktur **2** 71
 Energieniveauschema **1** 4
 Entgasen **1** 49
 Entkopplerleistung **1** 31
 Entkopplung **1** 32
 Entkopplung, selektive **1** 31; **2** 87
 Entkopplungsfeld **1** 29
 Entkopplungskanal **1** 11, 13
 Enzyme, zinkhaltige **2** 23
 Enzymmechanismen **2** 78
 Enzymreaktion **2** 79
 Erkennung, chirale **2** 43
 Ernst-Winkel **1** 24
 Evolutionsphase **1** 39
 Exponential weighting **1** 27
 Extreme narrowing limit **1** 67, 119

F

Faltblatt **2** 77
 Faltung **1** 25
 Feldeffekt, direkter **4** 39
 Feldgradient **2** 114
 Fermi-Kontakt **3** 122, 164
 Fermi-Mechanismus **4** 177
 Fermi-Kontakt-Term **1** 60; **4** 105, 128, 129, 131, 163
 Festkörper-¹⁹F-NMR-Messungen **4** 5f, 11, 36, 124, 159
 Festkörper-NMR **2** 20, 27, 30, 44, 58, 67, 75, 77ff, 117
 – -Untersuchungen **1** 45; **3** 8, 11, 17, 27, 37, 39, 40f, 44, 88, 118
 Festkörper-Spektren, ¹⁷O-NMR- **1** 100, 110, 112
 Festkörper-Spektren, ³³S-NMR- **1** 129
 FID **1** 6, 8, 18
 Filterbandbreite **1** 19
 Filterung, digitale **1** 25
 – exponentielle **1** 27
 Fluorid-Akzeptorstärke **1** 136
 Flygare-Methode **1** 76, 122
 Form, tautomere **2** 31, 36, 55
 Fourier-Transform-Technik **1** 22
 – -Transformation **1** 22
 Freeze thaw cycle **1** 49
 Frequenzsynthesizer **1** 11

G

GARP-Entkopplung **1** 44
 Gasphase **2** 42
 Gated decoupling **1** 31
 – inverses **2** 1, 115
gauche-Effekt **3** 153
 Gauß-Puls **1** 45
 – -Multiplikation **1** 27
 Gegenion-Abhängigkeit **2** 82
 Gesamtrelaxationsrate **2** 115
 Gleichgewichts-Isotopeneffekte **2** 75
 – magnetisierung **1** 8
 – population **1** 7
 Grenzform, mesomere **2** 26, 43
 – struktur, mesomere **2** 29, 58, 61, 71,
 Gruppenelektronegativität **2** 84; **4** 96, 99, 184

H

Häufigkeit, natürliche **1** 3; **2** 1; **3** 1; **4** 1
 H-Bindungsstärke **2** 27
 – -Brückenakzeptor **2** 53
 – -Brückendonator **2** 53
 Hammett-Konstanten **1** 85; **3** 36
 – -Korrelation **1** 95; **2** 58, 59, 61, 70, 84, 112
 – -Werte **2** 8, 21, 31
 Hammettsche σ_p -Werte **2** 25
 Hartmann-Hahn-Bedingung **1** 47
 Helix-Coil-Übergänge **2** 117
 – -Struktur **2** 77
 Helmholtz-Spulen **1** 5
 Hinderung, sterische **2** 27
 HOESY-Spektrum, 2D-F, H- **4** 131, 193, 194
 HPD **1** 46
 Hückel-Aromaten **2** 36
 – -Verfahren **4** 130
 Hybridisierung **1** 64; **2** 84, 102
 – Hybridorbitale **2** 102
 Hydratationszahl **1** 113
 Hydrazon-Anteil **2** 67
 – -Form **2** 67
 Hyperkonjugation **4** 58

I

IGLO-Verfahren **1** 57; **4** 3, 88, 98
 Imin-Komplex **2** 74
 – -N-Atom **2** 74
 – -Stickstoff **2** 25
 Imino-Amino-Tautomerie **2** 12
 INADEQUATE-Experiment **1** 37
 – 1D-¹⁹F- **4** 17, 18
 – 2D- **1** 45
 INDO-Methode **4** 3, 58, 131, 141, 175
 – -Rechnung **2** 36, 38
 INDOR **1** 1, 135
 – -Differenzmessungen **2** 80
 Induktionsabfall, freier **1** 6
 INEPT **1** 34; **2** 1, 9, 15, 16, 83, 87, 116

– refocussed **1** 34
 Inhibierung **2** 79, 81
 Inhibitor **2** 23, 117
 Inkremente **2** 77
 Inkrementensystem **2** 4, 6, 43, 44, 53;
 3 5, 6; **4** 11f, 14, 22, 25f, 35, 40,
 51, 69, 111, 132, 141, 175
 Interferogramm **1** 6
 Inverse gated decoupling **1** 31
 Invers-Technik, 2D- **1** 1, 43
 inverse Detektion **2** 1
 inverses 2D-H, N-Verschiebungskor-
 relations-Spektrum **2** 79
 Inversion-Recovery-Methode **1** 70,
 113, 131; **2** 116
 Inversions-Erholungsmethode **1** 70,
 113, 131
 Inversionsbarriere **2** 7; **3** 5, 7, 10
 Ionenbeweglichkeiten **2** 115
 Ionenpaar-Bildung **4** 155
 Ionisationspotentiale **2** 25, 43
 IPPP-Methode **4** 153, 177, 180
 IR-Spektren **2** 107
 Isomerisierung **2** 76
 Isomerisierung, Z, E- **3** 26
 Isotopeneffekt **1** 75, 86, 112; **2** 17,
 82; **3** 4, 6, 127; **4** 1, 4f, 36, 89
 Isotopomere **2** 82; **4** 94

J

J-Modulation **1** 33

K

Karplus-Beziehung **3** 124, 131, 144;
 4 129, 169
 Karplus-Kurve **2** 87, 91f, 102; **4** 135
 Keggins-Strukturen **3** 42
 – -Overhauser-Effekt **2** 115; **3** 163
 – -Quadrupol-Kopplungskonstante
 1 113f, 119, 130, 132
 Kerndrehimpuls-Quantenzahl **1** 1, **2**
 Kerneigenschaften **3** 1; **4** 1
 Kernspin **1** 2
 – -Relaxation **1** 7
 Keto-Form **2** 53
 Kettenlänge **2** 81
 Kleinringverbindungen **2** 6
 – Klingeln **1** 37, 75, 119
 Koaleszenz **4** 53, 64
 Komplexbildung **2** 51
 Komplexe, at- **3** 23
 Komplexbildung **2** 71, 72, 73, 74, 117
 Komplexbildungsverschiebung **2** 72; **3**
 87, 107
 Konfiguration, absolute **4** 127
 – von Cyclopolyposphane **3** 158
 Konformation **2** 87; **3** 9, 10
 – *gauche*- **3** 10
 Konformationsabhängigkeit **2** 102
 Konformationsanalyse **4** 22, 140, 169
 Konformationsbestimmung **2** 91
 Konformerengleichgewicht **2** 6
 Konjugation **2** 8, 25, 27
 Kontaktzeit **2** 116
 Konzentrationsabhängigkeit **2** 2, 42,
 81; **4** 4

Koordinatensystem, rotierendes **1** 5,
 22, 29
 Koordinationszahl **2** 28, 42; **3** 49,
 121, 161; **4** 129, 181
 Koordinierungsverschiebung **2** 72,
 74, 75
 Kopfresonanzen **1** 37
 Koplanarität **2** 8
 Kopplung, äquatoriale **2** 112
 – dipolare **1** 45; **2** 76, 80
 – Through-space **2** 108
 – ¹⁵N, ¹H, **2** 84
 – ¹⁵N, ¹³C **2** 97
 – ¹⁵N, ¹⁵N **2** 106
 – ¹⁵N, ²⁹Si **2** 108
 – ¹⁵N, ³¹P **2** 108
 – ¹H, ¹⁹F-**4** 130ff
 – – – Through-space **4** 148ff
 – – – über eine Bindung **4** 130
 – – – *vicinale* **4** 134ff
 – – – weitreichende **4** 148ff
 – ⁹Be, ¹⁹F- **4** 153
 – ¹¹B, ¹⁹F- **4** 153ff
 – ¹⁷O, ¹⁹F- **4** 160, s.a. Bd. 1
 – ¹⁵N, ¹⁹F- s.Bd. 2
 – ¹⁹F, ¹⁹F-, geminale **4** 163ff
 – – Through space **4** 177ff
 – – *vicinale* **4** 167ff
 – – weitreichende **4** 170, 174f, 177,
 179f
 Kopplungen ²⁷Al, ¹⁹F- **4** 155
 – ²⁹Si, ¹⁹F- **4** 155f
 – ³¹P, ¹⁹F- s.Bd. 3
 – ³³S, ¹⁹F- **4** 160, s.a. Bd. 1
 – ³⁵Cl, ¹⁹F- **4** 181
 – ⁴⁵Sc, ¹⁹F- **4** 185
 – ⁴⁹Ti, ¹⁹F- **4** 185
 – ⁵¹V, ¹⁹F- **4** 186f
 – ⁵³Cr, ¹⁹F- **4** 188
 – ⁵⁹Co, ¹⁹F- **4** 190
 – ⁶¹Ni, ¹⁹F- **4** 190
 – ^{69,71}Ga, ¹⁹F- **4** 155
 – ⁷³Ge, ¹⁹F- **4** 157
 – ⁷⁵As, ¹⁹F- **4** 160
 – ⁷⁷Se, ¹⁹F- **4** 160ff
 – ⁷⁹Br, ¹⁹F- **4** 181
 – ⁹³Nb, ¹⁹F- **4** 186f
 – ⁹⁵Mo, ¹⁹F- **4** 188
 – ⁹⁹Tc, ¹⁹F- **4** 190
 – ¹⁰³Rh, ¹⁹F- **4** 192
 – ^{107,109}Ag, ¹⁹F- **4** 182f
 – ^{111,113}Cd, ¹⁹F- **4** 182, 184f
 – ¹¹⁵In, ¹⁹F- **4** 155
 – ¹¹⁹Sn, ¹⁹F- **4** 157ff
 – ^{121,123}Sb, ¹⁹F- **4** 160
 – ¹²⁵Te, ¹⁹F- **4** 160ff
 – ¹²⁷I, ¹⁹F- **4** 181
 – ¹²⁹Xe, ¹⁹F- **4** 102ff, 181f
 – ¹³³Cs, ¹⁹F- **4** 153
 – ¹⁸¹Ta, ¹⁹F- **4** 186f
 – ¹⁸³W, ¹⁹F- **4** 188f
 – ¹⁹⁵Pt, ¹⁹F- **4** 190ff
 – ¹⁹⁹Hg, ¹⁹F- **4** 182, 184ff
 – ^{203,205}Tl, ¹⁹F- **4** 155
 – ²⁰⁷Pb, ¹⁹F- **4** 159
 – ²⁰⁹Bi, ¹⁹F- **4** 160
 – ²³⁵U, ¹⁹F- **4** 185f

– Halogen, ¹⁹F- **4** 162ff
 – ³¹P, ¹H- **3** 126
 – ³¹P, ¹⁹F- **3** 147
 – ³¹P, ¹³C **3** 135
 – ³¹P, ¹³C, .Vorzeichen...**3** 135
 – ³¹P, ¹⁵N-**3** 146
 – ³¹P, ¹⁷O-**3** 146
 – ³¹P, ²⁹Si-**3** 151
 – ³¹P, ³¹P- **3** 22, 152
 – ³¹P, ⁷⁷Se- **3** 160
 – ³¹P, ¹⁰³Rh-**3** 164
 – ³¹P, ¹⁰⁷Ag-**3** 166
 – ³¹P, ¹⁰⁹Ag-**3** 166
 – ³¹P, ¹²⁵Te-**3** 160
 – ³¹P, ¹⁸³W-**3** 166
 – ³¹P, ¹⁹⁹Hg- **3** 172
 – zu Hauptgruppenelementen **3** 162
 – zu Übergangsmetallen **3** 163
 Kopplungskonstante, (¹²⁹Xe, X) **1**
 140
 – (¹⁷O, X) **1** 112
 – (³³S, X) **1** 131
 – Bestimmung **3** 144
 – dipolare **1** 59
 – reduzierte **1** 60, 112, 140; **2** 83; **3**
 120; **4** 128
 – skalare **1** 59
 – Spin, Spin- **1** 29
 – Vorzeichen **1** 59; **4** 128, 141, 145,
 148, 153, 158, 160, 181, 184f, 190,
 192
 Kopplungsweg **2** 86, 102
 Korrelation **2** 7, 8, 21f, 25, 36, 38,
 41, 42, 43, 55,
 – empirische **1** 58, 64
 – lineare **1** 79f; **3** 9, 13, 37, 63, 87,
 104, 130; **4** 6, 39
 Korrelationszeit **1** 66, 113, 119; **2**
 114, 115, 117
 Kovalenzradius **3** 15
 Kraftkonstanten **2** 107
 Kreuzsignale **1** 41
 Kristallstruktur **2** 91
 Kryoshims **1** 11

L

Laborkoordinatensystem **1** 5
 Ladungsausgleich **2** 70
 Ladungsdichte **2** 21, 38, 59
 LAOCOON-Simulation **1** 62
 Larmor-Frequenz **1** 4ff
 – -Präzession **1** 4
 LCAO-MO-Rechnungen **4** 58
 Leftshift **1** 120
 Ligandenaustausch **3** 46, 49; **4** 99
 – intermolekularer **3** 71, 109
 – intramolekularer **3** 79
 Ligandenelektro negativität **3** 112
 Linear-Prediction-Methode **1** 28
 Linienbreite **1** 75, 109, 113, 119,
 120; **2** 1, 73, 114, 115
 Linienformanalyse **2** 20; **4** 22
 Lock **1** 12
 – externer **1** 14
 – interner **1** 13
 Lockkanal **1** 11, 13

Locksystem **1** 1, 12
 Lorentz-Resonanzkurve **1** 8, 23
 Lösungsgleichgewicht **2** 31, 87
 Lösungsmittel **1** 51; **2** 22f, 23, 27, 31, 51, 81, 84, 86
 Lösungsmittelabhängigkeit **2** 2, 29; **4** 4f, 102, 116, 140 141, 184
 Lösungsmittelleffekte **2** 77
 Lösungsmittelinfluß **2** 42

M

Magic angle spinning **1** 46
 Magnet, supraleitender **1** 11
 Magnetfeld, effektives **1** 5
 Magnetfelddhomogenität **1** 48
 Magnetisierung **1** 6
 – longitudinale **1** 65
 – makroskopische **1** 6, 22
 – transversale **1** 65
 Markierung **2** 70f, 73, 76, 77, 78, 81
 Markierungsaustausch **2** 70
 MAS **1** 46
 Massenverhältnis **2** 83
 Matched filter **1** 25
 Maximum-Entropy-Methode **1** 28
 Mechanismus **2** 61
 Mehrpuls-Verfahren **1** 32
 Mehrwege-Kopplung **2** 92; **4** 159
 Mehrgemeinmechanismus **2** 105
 MEM **1** 28
 Meßkanal **1** 11f
 Meßkopf **1** 15
 Mesomerie **2** 20
 Mesomeriebeteiligung **2** 41
 Metall-Ion **2** 77, 116
 Metall-Komplexe **2** 107
 Metall-Substrat-Komplex **2** 116
 Methyl-Substitution **2** 6
 Methylierungssinkrement **2** 34
 Mikroorganismen **2** 80
 MINDO/3-Rechnungen **4** 3
 Mixer **1** 12
 Mizellen **2** 115
 MO-Rechnungen **2** 44
 Molekülgröße **2** 114
 Molekülkonformation **2** 54
 Molekülsegmente **2** 115
 Most significant Bit **1** 16
 MSB **1** 16
 Multiplikation, exponentielle **1** 26
 – Gauß- **1** 26f
 Multiplizitätsbestimmung **1** 34
 Mutarotation **2** 18

N

N,C-Kopplungen über drei Bindungen **2** 102
 – über eine Bindung **2** 102
 – über zwei Bindungen **2** 102
 N,C-Kopplungskonstanten **2** 97
 N,F-Spin, Spin-Kopplungskonstanten **2** 109
 N,H-Kopplungen über drei Bindungen **2** 87
 – über eine Bindung **2** 84

– über zwei Bindungen **2** 86
 N,N-Kopplungen über eine Bindung **2** 106
 – über zwei Bindungen **2** 107
 N,Si-Spin, Spin-Kopplungskonstanten **2** 110
 N,X-Spin, Spin-Kopplungskonstanten **2** 83, 113
 N-C-Bindung **2** 12
 N-Hydroxy-Form **2** 34
 N-Methylierung **2** 43
 N-N-Bindung **2** 107
 N-N-Doppelbindung **2** 67
 N-O-Bindung **2** 12
 N-O-Doppelbindung **2** 61f
 N- π^* -Energie **2** 44
 N- π -Wechselwirkung **2** 8
 N-P-Doppelbindung **2** 57
 N-P-Einfachbindung **2** 57
 N-Schutzgruppe **2** 76
 N-Si-Bindung **2** 18, 108
 – dative **2** 17
 Nachbargruppeneffekte **2** 77
 NH-Abstand **2** 76, 115
 NH-Austausch **2** 21, 22
 NH-Bindung **2** 84
 NH-Gruppe **2** 115
 NH-Streckschwingungsfrequenz **2** 7
 NH-Verschiebungskorrelation **2** 77
 Nicht-Fermi-Kontaktanteil **3** 148
 Nitrierung **2** 61
 Nitrimin-Struktur **2** 61
 Nitro-Imin-Struktur **2** 26
 Nitrogenase-Reaktion **2** 71
 Nitrosyl-Gruppe **2** 75
 NMR-Empfindlichkeit **4** 1
 NMR-Frequenz **1** 3
 NMR-Spektroskopie
¹⁷O- **1** 75
 – ³³S- **1** 119
 – ¹²⁹Xe- **1** 135
 – 2D- **1** 39, s.a. 2D-NMR-Spektroskopie
 – Edelgase **1** 135
 – Festkörper- **1** 45
 – zweidimensionale s. 2D-NMR-Spektroskopie
 NMR-Untersuchungen, dynamische
 s. Temperaturabhängigkeit
 – *in vitro*-¹⁹F- **4** 119
 – *in vivo*-¹⁹F- **4** 119
 NOE-Differenzmessung **2** 80
 NOE-Effekt **1** 30; **3** 174; **4** 193
 Norbornen-Effekt **1** 84
 Nuclear-Overhauser-Effekt **1** 30, 69; **2** 1
 Nyquist-Frequenz **1** 18

O

O-Nitroso-Verbindung **2** 62
 O-Schutzgruppe **2** 76
 Oberfläche **2** 43
 Off-Resonance-Bedingungen **1** 31
 Orbital-Term **4** 129, 163, 181
 Oszillator **1** 12

Outer-sphere-Relaxation **2** 116
 Oxo-Form **2** 41

P

π -Charakter **2** 107
 π -Dichten **2** 21, 36
 π -Elektronen-Donator **2** 43
 π -Elektronensystem **2** 8, 29, 61
 π -Systeme **2** 92
 π -Wechselwirkung **2** 43
 Pentade **4** 123
 Peptid-Bindung **2** 76
 – -Struktur **2** 87
 – -Synthese **2** 76
 Perfluorierung **2** 69
 pH-abhängige Messungen **2** 47
 pH-Abhängigkeit **2** 2, 18, 19, 20, 23, 31, 47, 117; **3** 40, 54
 pH-Messung, intrazelluläre **2** 81; **4** 117; **4** 38, 54
 Phase, nematische **2** 71
 Phasendetektion **1** 19
 Phasenkohärenz **1** 22
 – **1** 33
 Phasenkorrektur **1** 28
 Phasenübergänge **2** 78, 117
 Phasenzyklen **1** 20
 Photoelektronenspektroskopie **2** 8
 Planarität **2** 102
 Polarisierung **2** 70
 Polarisationsmechanismus, - **1** 87, 102
 Polarisationstransfer **1** 35
 Polarisationsverfahren **1** 1, 34
 Polarität **2** 21, 22, 27
 Polymere **2** 81
 Präparationsphase **1** 39
 Preamplification Delay **1** 28, 38, 76
 PRMO-INDO-Methode **4** 153
 Probenkoprfresonanzen **1** 37, 75, 119
 Probenzubereitung **1** 48
 Protonen-Austauschrate **2** 12, 20, 25
 Protonenaustausch **2** 30, 31, 86
 Protonenentkopplung **1** 1, 15, 29
 Protonierung **2** 6, 7, 8, 25, 27, 38, 42, 44, 47, 51, 53; **3** 40
 Protonierungsgleichgewicht **2** 26
 Protonierungsstudie **2** 58, 62
 Protonierungsverschiebung **2** 53
 Prozeßrechner **1** 22
 Pseudorotation **3** 48, 79, 82
 Puls, 90°- **1** 6, 8
 Pulsdurchbruch **1** 76
 Pulssequenzen **2** 78
 Pulswinkel, optimaler **1** 24
 Pulveraufnahmen **2** 76

Q

Q-Werte **1** 85
 Quadraturphasendetektion **1** 19
 Quadrupoleigenschaften **2** 114
 Quadrupolkerne **1** 66; **2** 108, 114
 Quadrupolmoment **1** 3, 66; **2** 1, 114
 Quadrupolrelaxation **1** 70, 75, 112, 132
 Quermagnetisierung **1** 8

R

Radikalpaare **2** 61, 68
 Rattenleber **2** 81
 Reaktionen, enzymkatalysierte **2** 78
 Rechnungen, quantenmechanische **2** 30
 Referenzsubstanz **1** 50, 75; **2** 1, 2; **3** 1; **4** 1
 Register **1** 16
 Reinheit, optische, **3** 7, 43, 64
 Rekonstitution **2** 80
 Relaxation, ¹⁵N- **2** 15, 114
 – ¹⁷O-Kern **1** 113
 – ¹⁹F- **4** 193
 – ³³S-Kern **1** 131
 – ¹²⁹Xe-Kern **1** 143
 – Dipol-Dipol- **1** 65, 143
 – dipolare **1** 66; **2** 115
 – Anisotropie der Abschirmung **1** 66, 69
 – Elektronenspins **1** 65, 70
 – skalare Kopplung **1** 66, 69
 – Spin-Gitter **1** 8, 65, 69; **3** 173
 – Spin-Rotation- **1** 66, 69
 – Spin-Spin **1** 8, 65, 69
 – Spin-Spin **1** 8
 Relaxationsreagenzien **2** 116
 Relaxationszeit **2** 83, 108
 – dipolare **2** 114
 – transversal **1** 27
 Relaxationszeitmessungen **4** 181, 186
 Reorientierungszeit **1** 66
 Resonanzeffekt **4** 39, 56
 Resonanzform **2** 70
 Richtungsquantelung **1** 2
 RIDE-Pulssequenz **1** 37, 76, 120
 Rinderbauchspeicheldrüse **2** 78
 Ring down elimination **1** 37, 77
 Ringbeitrag **3** 87, 109, 159
 Ringgröße **2** 22
 – Einfluß chemische Verschiebung **3** 57
 Ringinversion **4** 64
 Ringspannung **1** 83; **3** 12
 Ringstromeffekt **1** 55, 57; **3** 30
 Ringumlagerung **2** 36
 Rotamere **4** 75
 Rotation **2** 21, 26
 – gehinderte **3** 32
 – innere **4** 22
 Rotationsbarriere **2** 8, 15, 25, 107; **4** 22, 60
 Rückfaltung **1** 18

S

Sample and hold module **1** 17
 Satelliten **2** 97, 108
 Sauerstoff-Austausch **2** 83
 Sauerstoff-Isotopeneffekte **2** 83
 SCF-MO-Rechnungen **4** 81
 Schmetterlingsstruktur **3** 105
 Schutzgruppen **2** 51
 Schutzgruppentechnik **2** 76
 Schweratomeffekt **1** 100, 109; **3** 64, 90

Schwermetall-Ionen **2** 2
 SCN-Gruppe **2** 75
 Selective population inversion **1** 32
 – transfer **1** 32
 – Protonenpulse **2** 1
 s-Elektronendichte **3** 153
 Sesselkonformation **4** 25
 Shift-Reagenzien **1** 78; **2** 77
 Si-N-Bindung **2** 17
 Signal-Rausch-Verhältnis **1** 18, 24
 Signifikanz, numerische **2** 2
 Simulation, iterative **3** 144
 Solomon-Bloembergen-Gleichungen **2** 116
 Spektrenvereinfachung **1**, 163
 SPI **1** 32
 Spin, Spin-Kopplung **1** 59, s. a. Kopplung
 – ¹⁷O, X- **1** 112
 – ³³S, X- **1** 131
 – ¹²⁹Xe, X **1** 140
 – skalare **3** 119
 – Übertragungsmechanismen **1** 60
 – -Kopplungskonstante, Berechnung **1** 61
 – – Bestimmung **1** 61
 – – Vorzeichenbestimmung **1** 62
 Spindichte **2** 62
 Spin-Dipol-Term **4** 129, 163, 181
 – Echo-Experiment **1** 33
 – Gitter-Relaxation **1** 70; **2** 114; **3** 173
 – Lock-Situation **1** 47
 – Rotationsrelaxation **3** 79, 173
 – Rotationskonstante **2** 2
 – Rotationsmechanismus **3** 72
 – Rotationswechselwirkung **4** 193
 – Simulation **1** 62; **3** 5, 13f, 16, 18f, 57
 – Spin-Relaxationszeit **1** 71; **2** 114
 Spinsysteme **4** 68f
 SPT **1** 32
 SPT-Experiment **1** 63
 SPT-Methode **2** 83
 Standard, externer **4** 2
 – innerer **2** 2; **4** 1
 – sekundärer **4** 2
 Standardisierung **1** 50; **2** 2; **3** 1
 sterische Hinderung **2** 8
 Stickstoff-Fixierung **2** 71
 – Inversion **2** 8
 – Isotope **2** 1, 114
 – Proton-Kopplungen **2** 84
 Stoffwechsel, Bakterien **2** 20
 Streckschwingungen **2** 84
 Struktur, dimere **2** 20
 – isomere **2** 28
 – tautomere **2** 86
 – Wirkungs-Beziehung **2** 77
 – untersuchungen **2** 1
 Substituentenabhängigkeit **2** 23
 Substituenteneffekte **1** 79, 123; **2** 17, 58; **3** 7, 55
 – inverse **4** 40
 – Additivität **1** 79, 123; **2** 8, 23, 35, 40, 53, 68, 82, 85, 95, 105, 109, 111, 132

Substituenteneinfluß **2** 41
 – inkrement **2** 53
 – konstanten **4** 175
 – konstanten, paarweise **4** 8, 64, 153, 157
 – parameter, Hammettsche **4** 38
 Suszeptibilitätskorrektur **1** 50, 75f; **2** 2; **3** 1; **4** 2
 Swain-Lupton-Konstanten **4** 53
 π -Systeme **2** 92

T

*T*₁-Messungen **4** 181, 186
 Tabakhornwurm **2** 81
 Taftsche Konstanten **2** 18; **3** 139
 Taktizität **4** 121
 Taktizitätsuntersuchungen **2** 81
 Tautomere **2** 29
 Tautomeren-Gleichgewichte **2** 34, 53; **3** 50
 Temperaturabhängigkeit **2** 2, 20, 71, 80; **3** 49, 75f, 77; **4** 16, 18, 22, 31, 53, 91, 102, 108, 116, 138f. 169, 193
 Tensor **1** 56
 – axialsymmetrischer **3** 8
 – Spur **1** 56, 59
 Tetrade **4** 121
 Tetrahedran-Struktur **3** 4, 11, 102
 Theorem, Additions- **1** 24
 – Faltungs- **1** 24
 – Modulations- **1** 24
 – Verschiebungs- **1** 24
 Theorie, van Wazer- **3** 4, 51
 Thion-Form **2** 43
 Through-space-Mechanismus **4** 129, 131, 163
 Tieftemperatur-¹⁹F-NMR-Messungen **4** 31, 75, 82, 89, 139, 168
 Tieftemperatur-Studien **2** 20
 Tilt **3** 146
 Time proportional phase increment **1** 20
 Titrationskurve **1** 96; **2** 18, 20, 31, 47, 51, 53, 62
 Torsionswinkel **1** 87, 88, 93, 95, 99; **4** 135
 Torsionswinkelabhängigkeit **4** 72 s.a. Dieder-Winkel
 TOSS **1** 46
 TPPI **1** 20
trans-Effekt **4** 116, 130, 160, 187
 – -Einfluß **2** 73; **3** 123, 126, 154f, 157f; **4** 105, 111, 190
 – -Kopplung **3** 140
 Tripeldecker-Sandwich **3** 98, 101, 1121
 Tripod-Liganden **3** 8, 97, 107
 Turnstile-Mechanismus **4** 64
 Turnstile-Rotation **3** 48

U

Übergangswahrscheinlichkeit **1** 7, 67
 Überlappungsintegral **3** 161

UNIX **1** 22UV-Absorption **2** 70**V**Valenzisomere, Phophabenzol- **3** 26Valenzisomerisierung **3** 21, 24, 33Valenzwinkelabhängigkeit **3** 61Van-der-Waals-Wechselwirkung **4** 18, 44, 70Verfahren, zweidimensionale **1** 38Verhalten, dynamisches **2** 39Verhältnis, gyromagnetisches **1** 2; **2** 1, 83f, 114f,Verknüpfung, Kopf-Schwanz- **4** 121Verknüpfung, P, P- **3** 146Vernetzung **2** 81Vernetzungsgeschwindigkeit **2** 81Verschiebung, chemische **1** 55, 77, 122, 136; **3** 4Verschiebungsanisotropie **1** 86, 139; **2** 67; **3** 27Verschiebungsanteil, paramagnetischer **3** 106Verschiebungsbereich, ^{17}O - **1** 77– ^{19}F - **4** 2 ff– ^{31}P - **3** 2, 4– ^{33}S - **1** 122Verschiebungsinkremente **2** 6Verschiebungsregeln **2** 50Verschiebungsskala, absolute **1** 50; **2** 2; **3** 1; **4** 2– absolute ^{17}O -NMR **1** 76– – ^{33}S -NMR **1** 122Verschiebungstensor **1** 56, 100; **2** 76Verschiebungsterm, paramagnetischer **2**, 105Verschiebungsthermometer, chemisches **3** 1Verunreinigungen, paramagnetische **2** 2Vierring-Anomalie **1** 106Viskosität **1** 75Vorzeichen **2** 86, 102, 108Vorzeichenwechsel **2** 91**W**W-Anordnung **3** 135WAHUHA-Pulsfolge **4** 6Walsh-Orbitale **1** 83Waltz-16 **1** 16Wannenkonformation **3** 22Wasserstoff-Brückenbindung **1** 80, 89, 91, 96, 101; **2** 44, 47, 54, 77; **4** 4Watson-Crick-Basenpaar **2** 53 π -Wechselwirkung **2** 43Wechselwirkung, 1, 3-diaxiale **3** 43– Dipol-Dipol- **1** 61– $d\pi$ - $p\pi$ **2** 17, 75– elektronische **3** 23– nicht-bindende **2** 78– Orbital-Dipol- **1** 60– sterische **1** 81, 87; **3** 8– van der Waals- **1** 93Weitreichende N, H-Kopplungskonstanten **2** 92Wilkinson-Katalysator **3** 115Winkel, magischer **1** 46Wirkung, biologische **2** 62– toxische **2** 51Wittig-Reaktion **3** 31, 51Workstation **1** 22Wortlänge **1** 17, 22**X**Xe-N-Bindung **2** 24**Z**Zersetzung, thermische **2** 68Zwei-Substituentenparameter-Methode **1** 86, 91, 101, 129

zweidimensionale NMR-Spektroskopie s.a. 2D-NMR-Spektroskopie

Zweidimensionale Spektroskopie

– 2D- ^{13}C , 15N-Korrelationspektroskopie **2** 78– 2D- ^{15}N , H-Korrelationspektrum **2** 61, 80– 2D-Spin-Austauschmessungen **2** 78Zwischenfrequenz **1** 12Zwitter-Ion **2** 18